Doppelsprünge im Röntgenspektrum: Die Deutung der Satelliten Kα 3,4.

EDWARD GRANVILLE RAMBERG

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Doppelsprünge im Röntgenspektrum:

Die Deutung der Satelliten $K\alpha_{3,4}$.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde der
philosophischen Fakultät II.Sektion
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt

am 24. Mai 1932

von

Edward Granville R a m b e r g

aus Ithaca, N.Y.

-

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juni 1932.

Berichterstatter:

o. Prof. Geh. Regierungsrat Dr. Arnold Sommerfeld

o. Prof. Dr. Walther Gerlach

Photo-Lithoprint Reproduction
of
Author's Manuscript
by
EDWARDS BROTHERS, INC.
Lithoprinters and Publishers
Ann Arbor, Michigan

INHALTSVERZEICHNIS.

I. Zusammenfassung der Beobachtungsergebnisse 1

II. Hypothesen über die Entstehung der Röntgensatelliten 4

III. Zuordnung der $K\alpha_{3,4}$-Linien zu speziellen Übergängen auf Grund ihres Frequenzabstands von $K\alpha_2$ 8

IV. Berechnung der relativen Wahrscheinlichkeit von Doppel- und Einfachsprüngen 10
1. Problemstellung 10
2. Aufstellung der Eigenfunktionen nullter Näherung 11
3. Das Koordinatenmatrixelement für die gestörten Eigenfunktionen 15
4. Ableitung der Auswahlregeln 18
5. Formeln für die Wahrscheinlichkeitsverhältnisse in Spezialfällen 23
6. Ausführung der Rechnungen 27
7. Ergebnisse 32

V. Zusammenfassung 34

Literaturverzeichnis 36

Lebenslauf 37

* * *

DOPPELSPRÜNGE IM RÖNTGENSPEKTRUM: DIE DEUTUNG DER SATELLITEN $K\alpha_{3,4}$.

Seit ihrer Entdeckung durch Siegbahn und Stenström [1]) in 1916 hat sich die Zahl derjenigen Linien in den Röntgenspektren, welche sich nicht als einfache Übergänge im Niveaudiagramm deuten lassen, ständig vermehrt. Da diese Nichtdiagrammlinien zumeist als Begleiter der stärkeren Diagramm- oder Hauptlinien auftreten, werden sie auch Satelliten genannt. Wir unterscheiden zwischen Satelliten auf der kurz- und langwelligen Seite der Hauptlinien. Hier wollen wir uns ausschliesslich mit den kurzwelligen Satelliten beschäftigen. Andere Bezeichnungen, welche auf einen speziellen Deutungsversuch zurückzuführen sind, sind "Funkenlinien" und "Spektrum zweiter Art".

I. Zusammenfassung der Beobachtungsergebnisse.

Allgemein tritt ein Satellit mit messbarer Intensität nur in den Spektren einer beschränkten Folge von Elementen auf. Fig. 1, welche im wesentlichen einer Arbeit von Richtmyer [2]) entnommen und mit Rücksicht auf neuere Messungen ergänzt worden ist, soll einen Überblick geben über die Verteilung der bisher gemessenen Satelliten auf das periodische System. Innerhalb jeder Gruppe (K, L, M) sind die Satelliten der Frequenz nach geordnet. Die Bezeichnung ist uneinheitlich und geht allgemein durch Hinzufügen eines weiteren oder höheren Index aus der Siegbahn'schen Bezeichnung für die Hauptlinie hervor. Ausser für die M-Serie [3]) sind hier zumeist die Bezeichnungen von Siegbahn [4]), aus dessen Buch auch die meisten Daten entnommen sind, benutzt worden. Die Figur zeigt uns, dass die von Richtmyer gemachte Beobachtung, dass die K-Satelliten dort auftreten, wo die M-Schale im Aufbau begriffen ist (Na(11) bis Cu(29)), die $L\alpha$-Satelliten aber dort, wo die N_{II-IV}-Schalen angefüllt werden (Cu(29) bis Pd(46)), angenähert, wenn auch nicht exakt, erfüllt ist. Es ist ferner zu bemerken, dass eine Anzahl schwächerer Linien, die nur bei wenigen Elementen beobachtet worden sind (insbesondere $L\alpha$-Satelliten in der Gegend von Mo(42)), aus der Figur fortgelassen worden sind. Endlich ist bei den leichten Elementen (Z = 11 bis 16) für das Dublett $K\alpha_{3,4}$ eine komplizierte Struktur aufgefunden worden, welche allgemein von der chemischen Bindung abhängig zu sein scheint [5]). Übrigens ist es möglich, dass in einigen Fällen, in denen gleich bezeichnete Satelliten in weit von einander getrennten Gebieten von Elementen auftreten, diese Gleichheit der Bezeichnung zu Unrecht besteht.

Ausserdem geben wir noch, in Fig. 2a und 2b, die K-Spektren von Al(13) und Cu(29) schematisch wieder um die relative Lage der Linien zu veranschaulichen. Für Originalaufnahmen der $K\alpha$- und $L\alpha$-Satelliten sei auf Siegbahns Buch [4]), S.159 und 189, verwiesen.

Von besonderer Wichtigkeit für die Deutung der kurzwelligen Satelliten hat sich die Höhe ihrer Anregungsspannung erwiesen. Dementsprechend ist eine ganze Anzahl von Versuchen angestellt worden, um zumindest eine obere Grenze für dieselbe zu ermitteln -- mehr war bei einer photographischen Methode kaum möglich. So stellte z.B. Bäcklin [6]) fest, dass

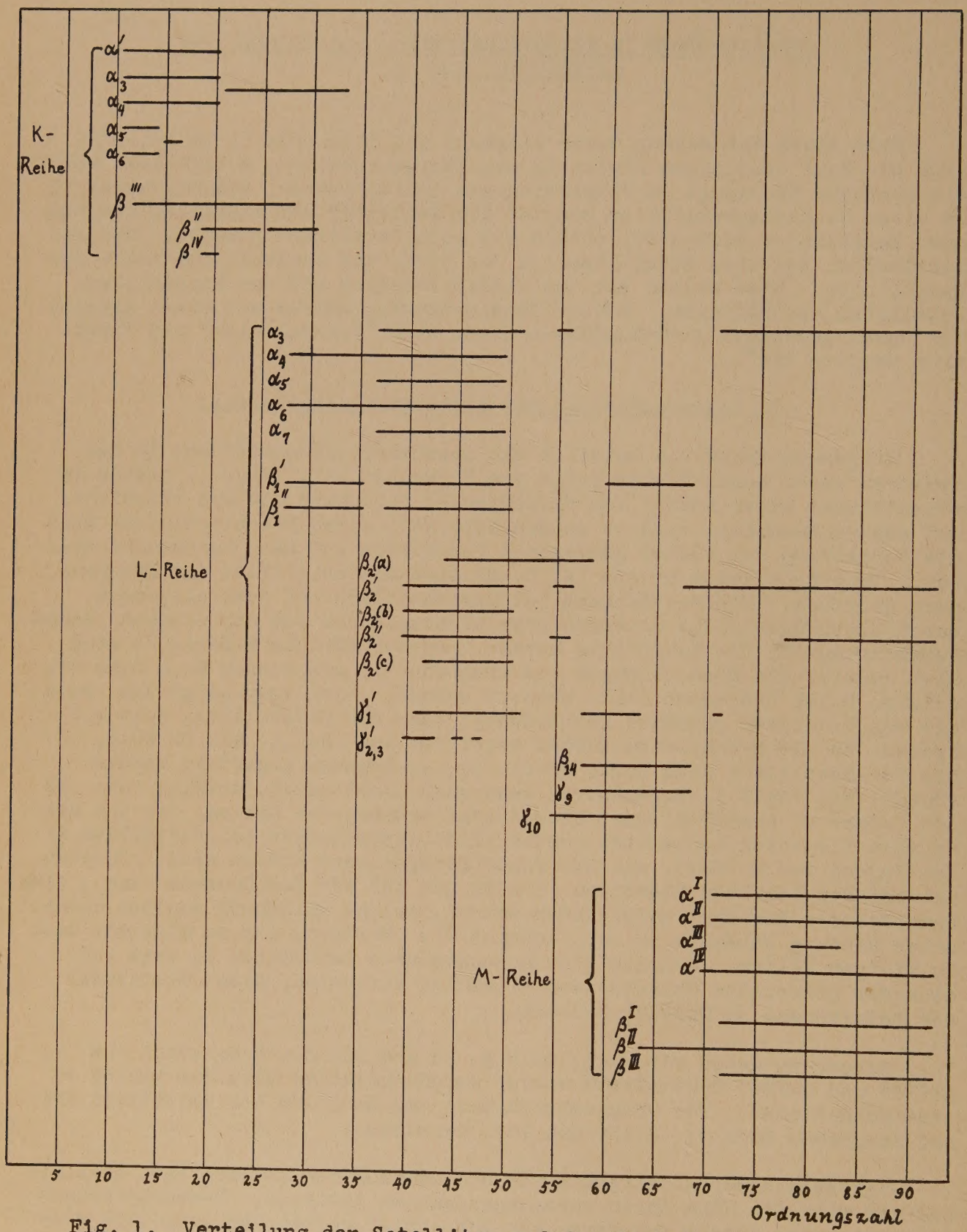

Fig. 1. Verteilung der Satelliten auf das Periodische System.

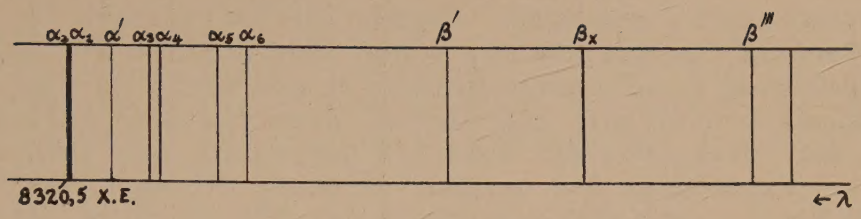

Fig. 2a. K - Spektrum von Aluminium.

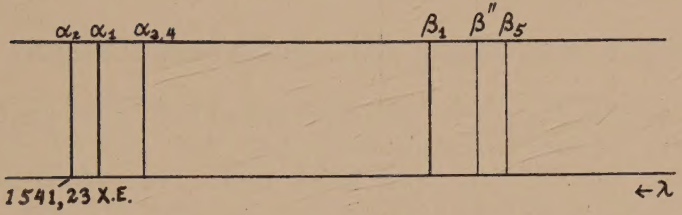

Fig. 2b. K - Spektrum von Kupfer.

die Anregungsspannung für $K\alpha_{3,4}$ von Al(13) jedenfalls diejenige der Hauptlinie nicht um mehr wie 90% überragte, Druyvesteyn [7], dass dieselbe Linie bei V(23) schon mit Spannungen zu erhalten sei, die um weniger als 20% grösser wie die Anregungsspannung der Hauptlinie waren. Eine genauere Messung war nur durch Verfolgung des Intensitätsabfalls mit abnehmender Spannung mit Hilfe von Zweikristallspektrometer und Ionisationskammer möglich. Eine solche wurde denn auch für Cu $K\alpha_{3,4}$ von DuMond und Hoyt [8] durchgeführt. Sie fanden, dass das Verhältnis der Intensitäten von Hauptlinie und Satellit innerhalb der Messgenauigkeit konstant blieb und die Isochromaten der zwei Linien nahezu nach derselben Anregungsspannung zielten: Als obere Grenze für den Unterschied der beiden Anregungsspannungen gaben sie 200 Volt oder 2% des Anregungspotentials an.

Auch hinsichtlich der relativen Intensität verdanken wir die ersten quantitativen Angaben der letztgenannten Arbeit von DuMond und Hoyt. Für das Verhältnis der Maximalintensitäten von $K\alpha_1$ und $K\alpha_{3,4}$ bei Kupfer fanden sie 440:1. Dies stimmt sehr gut mit der Abschätzung von Richtmyer und Taylor [9] überein, welche für dasselbe Verhältnis 400:1 ergab. In beiden Arbeiten erweist sich $K\alpha_{3,4}$ als Dublett. Richtmyer und Taylor zeigen ferner, dass auch Ni $K\alpha_{3,4}$ aufgespalten ist, und zwar scheinbar in drei Komponenten, geben aber keine Intensitätsverhältnisse für diesen Fall an. Im übrigen lässt sich über das Verhalten des Intensitätsverhältnisses mit wachsender Ordnungszahl höchstens folgendes aussagen: Kurz nach ihrem ersten Auftreten erreichen die Satelliten Maximalintensität und werden dann, zuerst allmählich, sodann schnell, schwächer (für das erste Auftreten der $L\alpha$-Satelliten vgl. van der Tuuk [10]): Es sind z.B. die Linien $K\alpha_{3,4}$ bei Silizium (14) oder Schwefel (16) relativ viel stärker wie etwa bei Eisen (26) oder Kupfer (29).

Um den Überblick über die experimentellen Ergebnisse zu vervollständigen, muss noch bemerkt werden, dass es ebenfalls gelungen ist Satelliten

in Fluoreszenzstrahlung zu erhalten. Coster und Druyvesteyn [11]) berichten über einen Versuch, in dem sie mit einer Spezialröhre mit Kupferantikathode und eingebautem Eisenfluoreszenzschirm die Linie Fe $K\alpha_{3,4}$ als Fluoreszenzstrahlung erhielten. Sie finden, dass die hier gefundene relative Intensität der Satelliten nur etwa 1/6 derjenigen bei Kathodenstrahlerregung beträgt. Neuerdings ist es dem Verfasser gelungen die Satelliten Fe $K\alpha_{3,4}$ und Mn $K\alpha_{3,4}$ auch mit ausserhalb der Röntgenröhre befindlichem Fluoreszenzschirm zu erhalten. Nach brieflicher Mitteilung von Prof. F. K. Richtmyer hat auch einer seiner Mitarbeiter, F. R. Hirsh, jr., verschiedene Satelliten in Fluoreszenz aufgefunden.

II. Hypothesen über die Entstehung der Röntgensatelliten.

Der erste Versuch einer Deutung der Röntgensatelliten stammt von Wentzel [12]). Bezeichnen wir einen Atomzustand, bei dem ein K- und ein L-Elektron fehlen, mit KL, bei dem ein K- und zwei L-Elektronen fehlen, mit KLL u.s.w., so schrieb Wentzel die Entstehung der $K\alpha$-Satelliten folgenden Übergängen in mehrfach ionisierten Atomen zu:

$K\alpha'$	KM $\longrightarrow$ LM
$K\alpha_3$	KL $\longrightarrow$ LL
$K\alpha_4$	KK $\longrightarrow$ KL
$K\alpha_5$	KLL $\longrightarrow$ LLL
$K\alpha_6$	KKL $\longrightarrow$ KLL

Die Hauptlinie $K\alpha_{1,2}$ entspricht dem Übergang K $\rightarrow$ L. Die Satelliten werden also durch Einzelsprünge erzeugt; ihre kürzere Wellenlänge ist auf die schwächere Abschirmung des Kernes bei Mehrfachionisierung zurückzuführen. Ursprünglich nahm Wentzel an, dass die Anfangszustände der Satelliten durch aufeinander folgende Ionisierungsprozesse entstehen. Unter diesem Umstand wäre zu erwarten, dass die Intensität der Satelliten mindestens quadratisch mit der effektiven Stromstärke in der Röhre zunehmen würde, während diejenige der Hauptlinie nur linear von ihr abhängt. Coster [13]) zeigte, dass in Wirklichkeit die Abhängigkeit der Satelliten- und Hauptlinienintensität von der Stromstärke die gleiche sei. Ferner berechnete Rosseland [14]) auf klassischer Grundlage die Wahrscheinlichkeit einer Doppelionisation, sei es, dass sie durch zwei unabhängige Prozesse oder durch einen Einzelprozess hervorgerufen sei, und zeigte, dass der erste Vorgang äusserst unwahrscheinlich sei, wie es auch der bekannt kurzen Lebensdauer der hoch angeregten Atomzustände entspricht. In Hinsicht auf diese Ergebnisse änderte Wentzel [15]) seine Annahme daraufhin ab, dass die Doppelionisierung im wesentlichen durch Einzelprozesse zustande kommen müsse. In einer weiteren Schrift [16]) deutete er darauf hin, dass die "Röntgenfunkenspektren" nicht wie die gewöhnlichen Röntgenspektren alkaliartig sein sollten, sondern, da nun zwei oder mehr Lücken in den inneren Schalen auftreten, aus Kombinationen zwischen Triplett bzw. noch komplizierteren Termen zu berechnen wären.

Eine erfolgreiche Anwendung der Wentzel'schen Hypothese wurde 1927 von M. J. Druyvesteyn [17]) auf die besonders von ihm studierten $K\beta$ - und $L\beta_2$-, $L\gamma_1$- und $L\gamma_{2,3}$-Satelliten gemacht. In Anschluss an die Betrachtungen von Rosseland zeigte er, dass einer doppelten Ionisierung in zwei verschiedenen Schalen eine grössere Wahrscheinlichkeit zukommt wie einer solchen in einer einzigen Schale. Ist nun nicht nur der Anfangszustand, sondern auch der Endzustand in zwei verschiedenen Schalen ionisiert, so

kann man, falls die Termwerte des normalen Niveauschemas bekannt sind, ohne weiteres den Frequenzabstand der resultierenden Funkenlinie von ihrer Hauptlinie abschätzen: Vergleichen wir den Übergang KL $\longrightarrow$ LM, der nach Druyvesteyn für Kβ''' verantwortlich ist, mit K $\longrightarrow$ M, d.h. der Kβ_1-Linie, so haben wir für die Ionisationsenergien, wenn Z die Ordnungszahl des betrachteten Elements ist:

$$(KL)_Z = K_Z + L_{Z+1} \qquad (LM)_Z = L_Z + M_{Z+1}$$

und daher für den Frequenzabstand der beiden Linien:

$$(KL)_Z - (LM)_Z - K_Z + M_Z = (L - M)_{Z+1} - (L - M)_Z$$

Wie eine in Siegbahns Buch [4], S. 375, wiedergegebene Tabelle aus Druyvesteyns Dissertation zeigt, ist die Übereinstimmung der so berechneten Frequenzabstände mit den Beobachtungsergebnissen ausgezeichnet. Jedoch konnte Druyvesteyn seine Deutung der Kα- oder auch Lα-Satelliten nicht in gleicher Weise durch quantitative Angaben stützen.

Eine Weiterführung und Präzisierung des Wentzel'schen Gedankens, dass die grössere Anzahl der beobachteten Satelliten einer Multiplettstruktur der Termwerte von mehrfach ionisierten Atomen zuzuschreiben sei, brachte B. B. Ray [18] und etwas später R. M. Langer [19] (Siehe auch [4], S. 377). Bei beiden entspricht die Bezeichnungsweise einer Russel-Saunders-Kopplung zwischen den durch Mehrfachionisierung unvollständig gewordenen Schalen. Ray ordnet die Gesamtheit der Kα-Satelliten Übergängen zu zwischen Anfangszuständen, in denen ein 1s- und ein 2s-Elektron vom Atom entfernt sind, und Endzuständen, bei denen ein 2s- und ein 2p-Elektron fehlen. Bezeichnen wir wiederum die Atomzustände durch die bei ihnen vorhandenen Lücken, so gibt er an:

Kα'	$(L_IK)^1S_0$	$\longrightarrow$ $(L_IL_{II})^1P_1$
Kα_3	$(L_IK)^3S_1$	$\longrightarrow$ $(L_IL_{II})^1P_1$
Kα_4	$(L_IK)^3S_1$	$\longrightarrow$ $(L_IL_{II})^3P_0$
Kα_5	$(L_IK)^1S_0$	$\longrightarrow$ $(L_IL_{II})^3P_1$
Kα_6	$(L_IK)^3S_1$	$\longrightarrow$ $(L_IL_{II})^3P_1$
	$(L_IK)^3S_1$	$\longrightarrow$ $(L_IL_{II})^3P_2$

Bis auf Kα_6 sind also diese Satelliten Einfachlinien. Nach Langer dagegen, welcher ausser der Möglichkeit einer zusätzlichen Ionisierung der L_I-Schale auch diejenige einer zusätzlichen Ionisierung der $L_{II,III}$-Schale ins Auge fasst, sind die Satelliten Kα_3 und Kα_4 ebenfalls Multipletts Seine Zuordnung ist:

Kα'	$(L_IK)^1S$	$\longrightarrow$ $(L_IL_{II,III})^1P$
Kα_3	$(L_{II,III}K)^3P$	$\longrightarrow$ $(L_{II,III}L_{II,III})^3P$
Kα_4	$(L_IK)^3S$	$\longrightarrow$ $(L_IL_{II,III})^3P$
Kα_5	$(L_{II,III}K)^1P$	$\longrightarrow$ $(L_{II,III}L_{II,III})^1S$
Kα_6	$(L_{II,III}K)^1P$	$\longrightarrow$ $(L_{II,III}L_{II,III})^1D$

Vielleicht der schwerstwiegende Einwand gegen die ältere Theorie von Wentzel, die u.a. auch eine Doppelionisation der K-Schale erforderte, ist, dass sie zur Erzeugung etwa von Kα_4 eine Anregungsspannung benötigt, die mehr wie das Doppelte derjenigen für die Hauptlinie beträgt. Aber auch die neueren Modifikationen stehen in, wenn auch weniger krassem, Widerspruch mit den Erfahrungen von DuMond und Hoyt [8]. Für Kupfer beträgt

nämlich das Anregungspotential des K-Niveaus 662, das des L-Niveaus (L_{III}) 69 Rhc-Einheiten. Die gleichzeitige Entfernung eines K- und eines L-Elektrons erfordert also zumindest eine um 10% höhere Spannung wie die Entfernung eines einzigen K-Elektrons. Dagegen fanden DuMond und Hoyt als obere Grenze für die Differenz der Anregungsspannungen von Satellit und Hauptlinie 2%.

In allerneuester Zeit erklärt M. Sawada [20]) die Gesamtheit der $K\beta$-Satelliten dadurch, dass er sowohl Einfachsprünge als auch Doppelsprünge in mehrfach ionisierten Atomen für diese Linien verantwortlich macht. In Hinsicht auf die $K\alpha$-Satelliten schliesst er sich der Deutung von R. M. Langer an.

Als wesentlich verschieden von den bisherigen Vorschlägen müssen wir die Hypothese von F. K. Richtmyer [21]), [2]) betrachten, welcher, geführt von der bewährten Deutung gewisser pp' und dd' Linien in den Spektren der Erdalkalien [22]), annahm, dass die Röntgenstrahlsatelliten durch das gleichzeitige Springen eines Elektrons im Innern und eines zweiten in den äusseren Schalen des Atoms zustande kämen. Der Energieumsatz beim Sprung des äusseren Elektrons wäre etwa dem Frequenzunterschied zwischen Satellit und Hauptlinie, derjenige beim Sprung des inneren Elektrons der Frequenz der Hauptlinie selbst zuzuordnen. Der äussere Übergang könnte zwischen teilweise besetzten oder unbesetzten Schalen ("semioptischer" oder optischer Übergang) stattfinden.

Die Umstände, welche für die Richtigkeit diser Deutung sprechen, wurden zuerst von Richtmyer selbst [2]) und später, im Lichte der neueren Erfahrungen, von DuMond [23]) dargelegt. In erster Linie ist sie vollkommen im Einklang mit den Messungen der Anregungsspannung von DuMond und Hoyt. Nehmen wir nämlich mit Richtmyer an, dass $K\alpha_{3,4}$ ein Satellit von $K\alpha_2$ ($K\alpha'$ in der Moseley-Sommerfeld'schen Bezeichnung) ist, so entspräche die Frequenzdifferenz dieser Linien bei Kupfer einem Anregungsspannungsunterschied von 55 Volt; bei einer Zuordnung von $K\alpha_{3,4}$ zu $K\alpha_1$ wäre dieser Unterschied noch geringer. Nach DuMond und Hoyt lassen ihre Versuche eine Differenz in der Anregungsspannung von Cu $K\alpha_{3,4}$ und Cu $K\alpha_{1,2}$ bis zu 200 Volt zu.

Ferner dürfen wir für den äusseren Übergang allein, wie für irgendeine Röntgenlinie, die Erfüllung des Moseley'schen Gesetzes

$$\sqrt{\nu/R} \sim Z-\sigma$$

erwarten. Hierbei ist ν die Frequenz der Linie und σ eine für sie charakteristische Abschirmungszahl, welche allgemein nur angenähert konstant ist. Für die Frequenzdifferenz zwischen Satellit und Hauptlinie $\Delta\nu$ hätten wir also:

$$\sqrt{\Delta\nu/R} \sim Z-\sigma$$

Tatsächlich ist ein solches lineares Gesetz für fast alle bekannten Satelliten erfüllt [21]) [24]) [3]). Für die $K\alpha$-Reihe hat Richtmyer sogar von hieraus auf die Notwendigkeit der Zuordnung der Satelliten zur schwächeren Komponente des $K\alpha$-Dubletts, $K\alpha_2$, statt zu $K\alpha_1$ geschlossen. In Fig. 3 geben wir das "Moseleygramm" der Satelliten $K\alpha_{3,4}$ bezogen auf $K\alpha_2$ und $K\alpha_1$ wieder.

Es ist jedoch zweifelhaft, ob die Doppelsprungshypothese eine solche Gesetzmässigkeit auch bei den leichteren Elementen (Na(11) bis A(18)) fordert; denn hier muss der äussere Übergang zwischen optischen Termen stattfinden und es besteht bekanntlich kein Moseley'sches Gesetz für Ionen gleicher Ionisationsstufe. Im übrigen bemerkt Siegbahn (4), S. 376), dass in Hinsicht auf die ungenügende Messgenauigkeit für eine Anzahl der Satelliten ein lineares Anwachsen des Frequenzabstands mit der Ordnungszahl ebensogut in Betracht käme.

Als weitere Stütze für die Hypothese kann die angenäherte Beschränkung der K-Satelliten auf die Aufbauperiode der M-Schale, der $L\alpha$-Satelliten auf diejenige der N_{II-IV}-Schalen u.s.w. gelten. Auf diese eigenartige Verteilung wurde schon anfangs hingewiesen. Eine solche Verteilung ist jedenfalls nicht nach der Wentzel-Druyvesteyn'schen Hypothese zu erwarten, da nach dieser die äusseren Schalen bei der Erzeugung der Satelliten keine Rolle spielen. Da aber auch die Doppelsprungshypothese näher präzisiert werden muss, vor der Einfluss der Vollständigkeit der äusseren Schalen auf Struktur und Intensität der Satelliten untersucht werden kann, ist diese Stütze eher negativer wie positiver Natur.

Endlich beobachtet Richtmyer 2) auf der kurzwelligen Seite der Satelliten zumeist ein anschliessendes kontinuierliches Spektrum, welches er Sprüngen von freien Elektronen in eine der äusseren Schalen des Atoms zuschreibt. In dem Kathodenfleck einer Röntgenröhre muss ja stets eine grosse Anzahl teilweise abgebremster Elektronen vorhanden sein.

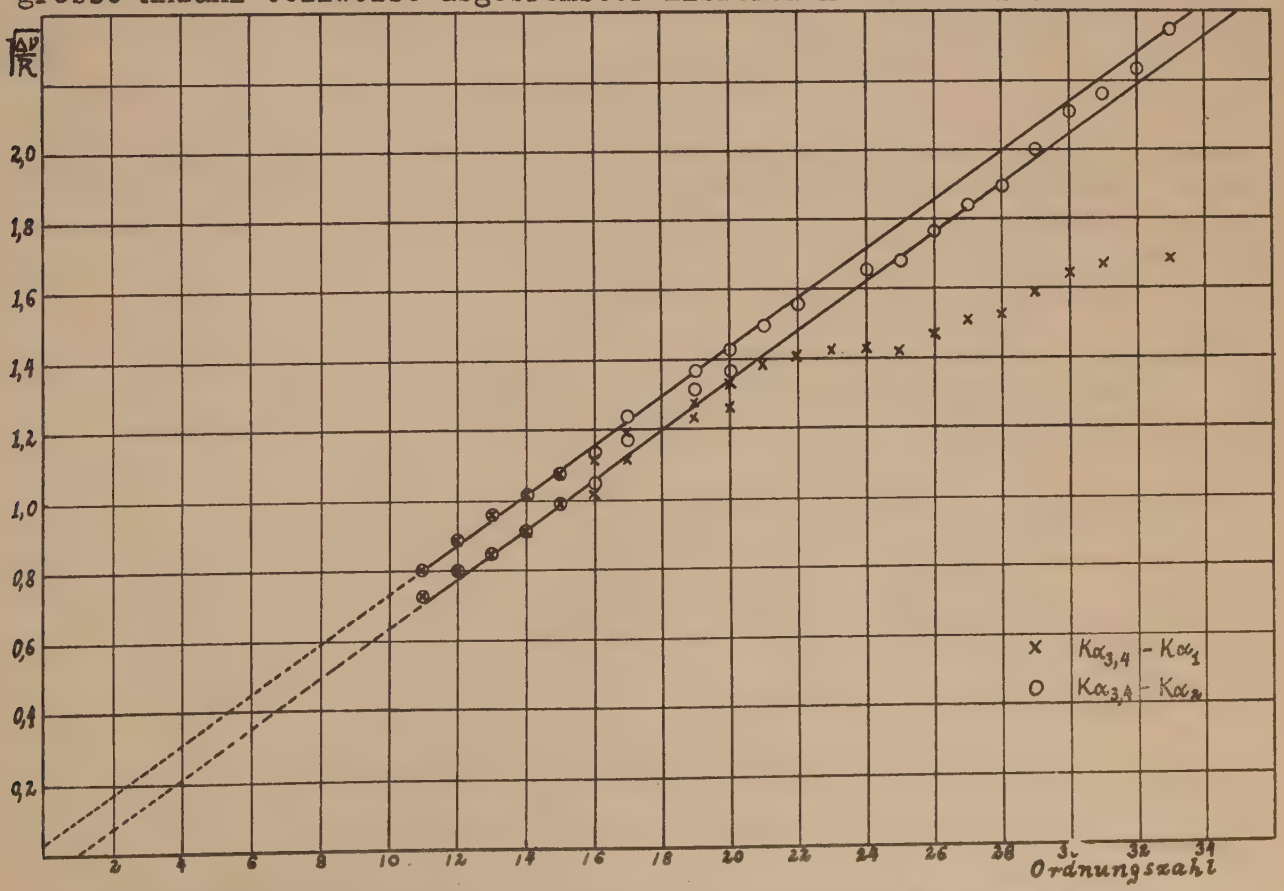

Fig. 3. "Moseleygramm" für die Satelliten $K\alpha_3$ und $K\alpha_4$.

Sprechen also die bekannten Tatsachen über die Satelliten auch im allgemeinen für die Doppelsprungshypothese, so kann sie dennoch zur Zeit nicht als befestigt angesehen werden, da jegliches quantitative Beweismaterial noch fehlt. Es ist nun der Zweck der vorliegenden Arbeit diese Hypothese nach Möglichkeit auch einer quantitativen Prüfung zu unterziehen mit besonderer Bezugnahme auf die Satelliten $K\alpha_{3,4}$.

III. Zuordnung der $K\alpha_{3,4}$-Linien zu speziellen Doppelsprüngen auf Grund ihres Frequenzabstandes von $K\alpha_2$.

In erster Linie soll versucht werden eine Zuordnung von speziellen Übergängen zu den beobachteten Satelliten $K\alpha_{3,4}$ zu treffen, welche schätzungsweise ungefähr richtige Frequenzabstände ergibt. Da nach Entfernung eines K-Elektrons das Feld, in dem sich die äusseren Elektronen bewegen, nahezu demjenigen eines Atoms nächsthöherer Ordnungszahl, welches ein Leuchtelektron verloren hat, gleicht, müssen wir das Termschema des einfach ionisierten nächsthöheren Elements nach Niveauunterschieden absuchen, die den Satellitenabständen entsprechen *). Hierbei ist noch die Laportesche Auswahlregel [26]) für das Azimutalquantum bei Mehrfachsprüngen zu berücksichtigen:

(1) $$\sum_i \Delta l_i = \text{ungerade Zahl}.$$

i numeriert hierbei die am Sprunge beteiligten Elektronen. Da in unserem Falle für den inneren Übergang entsprechend der Hauptlinie stets $\Delta l_1 = \pm 1$, muss für den äusseren Übergang sein:

$$\Delta l_2 = 0 \text{ oder } \pm 2.$$

Es kommen also nur Übergänge in Betracht, welche keinen beobachteten Linien in den optischen Spektren entsprechen, d.h. Übergänge der Art s→s, p→p, d→d, s→d, d→s u.s.w. Wir können also, indem wir die Röntgenstrahldaten Siegbahn [4]), die optischen Grotrian [26]) entnehmen, die in Tabelle I angegebenen Zuordnungen treffen.

Tabelle I. Zuordnung von Übergängen zwischen optischen Niveaus zu den Frequenzdifferenzen $\Delta\nu/R = K\alpha_{3,4} - K\alpha_{1,2}$.

	Beobachtete Frequenzdifferenzen		Entsprechende optische Übergänge				
Element	$K\alpha_3$ $\Delta\nu/R$	$K\alpha_4$ $\Delta\nu/R$	Optisches Spektrum	$K\alpha_3$ Übergang	ν/R	$K\alpha_4$ Übergang	ν/R
11 Na	0,52	0,64	Mg II	5p→3p	0,57	4s→3s	0,64
						3d→3s	0,65
12 Mg	0,63	0,78	Al II	4p→3p	0,62	5p→3p	0,80
						4S→3S	0,87
13 Al	0,71	0,92	Si II	4p→3p	0,74	5p→3p	0,95

*) Eine allzu genaue Übereinstimmung ist hierbei nicht zu erwarten, da im festen Zustande das Termschema wesentlich durch die benachbarten Atome beeinflusst wird. Diesen Hinweis verdanke ich Herrn Prof. E. H. Kennard.

Die Zuordnung, soweit sie reicht, ist befriedigend, da die Auswahl an Übergängen reichlich beschränkt ist. Ordnen wir noch bei Na (MgII) den Übergang $4p \rightarrow 3p$ (0,41) dem Satelliten $K\alpha'$ (0,31) zu, so haben wir hier gerade alle die wahrscheinlichsten erlaubten Übergänge in dem Termschema des einfach ionisierten Atoms berücksichtigt. Eine Ausdehnung einer solchen Zuordnung scheitert zur Zeit an ungenügendem Beobachtungsmaterial für Ionen mit mehr als drei Valenzelektronen. Dass ihr Gang mit der Ordnungszahl der richtige ist, können wir jedoch mit Hilfe einer angenäherten Termberechnung nach Slater 27) zeigen: Hiernach ist die Energie eines Atoms in irgendeinem Zustand, gemessen in Rydberg- (Rhc-) Einheiten, gleich:

$$\sum_i \left(\frac{Z - \sigma_i}{n_i^*}\right)^2$$

wobei die Summe über alle Elektronen des Atoms zu erstrecken ist. Z ist die Kernladung, σ_i eine nach allgemeinen Vorschriften zu berechnende Abschirmungskonstante (siehe S. 27), die charakteristisch ist für das betreffende Elektron, und n* eine ein für alle Mal angegebene effektive Hauptquantenzahl. Bezeichnen wir die wahre Hauptquantenzahl mit n, so haben wir für

n	=	1,	2,	3,	4,	5,	6
n*	=	1,	2,	3,	3,7,	4,	4,2

Bei der Berechnung von σ_i werden die s- und p-Schalen zusammen als einzige Schale betrachtet, so dass eine grosse Genauigkeit, zumal eine Wiedergabe der Feinstruktur der Spektren, nicht zu erwarten ist. Berechnen wir so den Energieunterschied von K-ionisierten Atomen bei Anregung eines s- oder p-Elektrons aus der M- in die N-Schale und in ihrem Normalzustand, so erhalten wir, indem wir dies sofort mit dem Frequenzabstand $K\alpha_{3,4} - K\alpha_2$ vergleichen, die in Tabelle II angegebenen Werte.

Tabelle II. Vergleich der Frequenzdifferenzen $\Delta\nu/R = K\alpha_{3,4} - K\alpha_2$ mit den nach Slater berechneten Energieumsätzen bei dem Übergang $4(s,p) \rightarrow 3(s,p)$ in K-ionisierten Atomen.

Elem.	$K\alpha_3 - K\alpha_2$	$K\alpha_4 - K\alpha_2$	$4(s,p) \rightarrow 3(s,p)$	Elem.	$K\alpha_{3,4} - K\alpha_2$	$4(s,p) \rightarrow 3(s,p)$
11 Na	0,52	0,64	0,85	23 V	2,57	4,81
12 Mg	0,63	0,78	1,00	24 Cr	2,74	4,90
13 Al	0,71	0,92	1,13	25 Mn	2,82	5,55
14 Si	0,84	1,01	1,27	26 Fe	3,12	5,81
15 P	0,97	1,14	1,39	27 Co	3,38	6,02
16 S	1,09	1,29	1,50	28 Ni	3,59	6,14
17 Cl	1,36	1,53	1,59	29 Cu	3,99	5,92
19 K	1,71	1,85	2,40	30 Zn	4,38	6,17
20 Ca	1,85	2,03	3,17	31 Ga	4,67	6,77
21 Sc	2,24		3,80	32 Ge	4,98	7,43
22 Ti	2,42		4,34	33 As	5,5	8,16

Wir sehen, dass die berechneten Werte durchwegs viel zu gross sind, auch verglichen mit den optischen Daten; es bleibt jedoch das Verhältnis der berechneten Werte und der Frequenzabstände der Satelliten stets von derselben Grössenordnung. Die Deutung der Satelliten als Doppelsprünge von

der Art $2p,4s \rightarrow 1s,3s$ oder $2p,4p \rightarrow 1s,3p$ oder auch $2p,3d \rightarrow 1s,3s$ erscheint also hiernach vollkommen plausibel.

IV. Berechnung der relativen Wahrscheinlichkeit von Doppelsprüngen und Einfachsprüngen.

1. Problemstellung.

In zweiter Linie wollen wir versuchen die Frage zu beantworten, wie gross die Wahrscheinlichkeit solcher Doppelsprünge ist verglichen mit derjenigen der Einfachsprünge, welche die Hauptlinie erzeugen. Sie ist gleich dem Produkt von W_1, dem Wahrscheinlichkeitsverhältnis für die erforderlichen Anregungsprozesse, und W_2, der entsprechenden Grösse für die Ausstrahlung. Betrachten wir als Beispiel den Doppelsprung $2p,4s \rightarrow 1s,3s$, so haben wir:

$$(2) \qquad W_1 = \frac{\text{Wahrsch. von } (3s \rightarrow 4s \text{ bzw. } \infty)}{\text{Wahrsch. von } (1s \rightarrow \infty)} \qquad W_2 = \frac{\text{Wahrsch. von } (4s \rightarrow 3s)}{\text{Wahrsch. von } (2p \rightarrow 1s)}$$

Das Zeichen $\rightarrow \infty$ soll Übergang in einen Zustand mit positiver Energie (Emission des Elektrons) andeuten. Es ist zu erwarten, dass W_1 von der Anregungsart, d.h. Kathodenstrahl- oder Fluoreszenzanregung, abhängig ist, während W_2 als Wahrscheinlichkeitsverhältnis spontaner Ausstrahlungen hierdurch nicht beeinflusst wird. Da ferner auch W_1 schwerer zu berechnen ist, beschränken wir uns im folgenden auf eine Betrachtung von W_2. Wir dürfen jedenfalls annehmen, dass $W_1 < 1$ ist, vermutlich von derselben Grössenordnung wie W_2.*)

Zum Zwecke der Berechnung von W_2 -- Goudsmit und Gropper [28]) haben ein Schema für den allgemeinen Fall bereits angegeben -- betrachten wir das Atom als Zentralfeld, in dem sich zwei Elektronen -- diejenigen, die am Sprung beteiligt sind -- bewegen. Bis auf die Abhängigkeit des Potentials vom Kernabstand ist das Problem dann identisch mit dem des Heliums. In nullter Näherung, d.h., indem wir die Wechselwirkungen zwischen den zwei Elektronen sowie Spin- und Relativitätseffekte vernachlässigen, haben wir als Eigenfunktionen der entsprechenden gewöhnlichen Schrödinger-Gleichung in atomaren Einheiten**) [29])

$$(3) \qquad \left\{\tfrac{1}{2}\Delta - V(r_1) - V(r_2) + E\right\}\Psi = 0$$

wo $\Delta = \Delta_1 + \Delta_2$, $V(r_1) = -Z_p/r_1$, $V(r_2) = -Z_p/r_2$.

(Z_p ist hier die vom Kernabstand abhängige effektive Kernladung)

---

*) In einigen Fällen können Doppelsprünge von höherer Frequenz als der entsprechende Einfachsprung auch bei einfacher Ionisierung stattfinden, so z.B. der Übergang $2p,3d \rightarrow 1s,4s$ bei Kupfer. Das Termschema von Zn^+ zeigt jedoch, dass wir in diesem Fall für den Frequenzunterschied blos $\Delta\nu/R = 0{,}57$ (statt 3,99 oder 2,51, wie für $K\alpha_{3,4}$ erforderlich) erhalten.

**) Einheit der Länge: $a = h^2/(4\pi^2 me^2)$. Einheit der Masse: m
Einheit der Energie: $e^2/a = 2Rhc$. Einheit der Zeit: $h^3/(8\pi^3 me^4)$
Einheit der Geschwindigkeit: $2\pi e^2/h = \alpha c$.
Einheit der Wirkung: $h/2\pi$.

Linearkombinationen von Produkten von Eigenfunktionen eines einzigen in einem Zentralfeld bewegten Elektrons. Die Übergangswahrscheinlichkeit W für spontane Ausstrahlung ist im wesentlichen gegeben durch das Matrixelement des elektrischen Moments des Atoms, also der Summe der Koordinaten der Elektronen, genommen für den Anfangs- und Endzustand des Atoms:

$$W \sim \left| \int \Psi_a^* (x_1 + x_2) \Psi_b \, d\tau \right|^2 \tag{4}$$

Hier mögen Ψ_a und Ψ_b die Eigenfunktionen von Anfangs- und Endzustand und $\int d\tau$ die Integration über den sechsdimensionalen Koordinatenraum der beiden Elektronen (und eine Summation über ihre Spinrichtungen) bedeuten. Dieser Ansatz ist eigentlich nur dann richtig, wenn die Wellenlänge der emittierten Strahlung gross ist verglichen mit den Atomdimensionen. In den zu behandelnden Fällen (insbesondere bei Cu) ist dies nur angenähert erfüllt. Immerhin wollen wir uns hiermit begnügen. Bezeichnen wir die Einelektroneneigenfunktionen mit kleinen ψ, so erhalten wir dann in nullter Näherung:

$$W = \left| \sum_s c_s \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) (x_1 + x_2) \psi_k(1) \psi_l(2) \, d\tau_1 \, d\tau_2 \right|^2, \quad d\tau = d\tau_1 \, d\tau_2 \tag{5}$$

wobei die Quantenzahlgruppen i, j, k, l, dem Summationsindex s entsprechend, bei Doppelsprüngen sämtlich verschieden anzusetzen wären. Wegen der Orthogonalität der Eigenfunktionen ist also W in nullter Näherung gleich Null.

Um eine nichtverschwindende Intensität bei Doppelsprüngen zu erhalten müssen wir also die Störung der Eigenfunktionen durch elektrostatische Wechselwirkung der beiden Elektronen und durch die magnetische Wechselwirkung des Spinmoments eines jeden Elektrons mit seinem eigenen Bahnmoment berücksichtigen. Diese Störungen können wir als Störungen erster Ordnung betrachten *). Die übrigen Wechselwirkungen können wir als von höherer Ordnung klein einstweilen ausser Acht lassen, da wir die Rechnungen nur bis zur ersten Näherung führen wollen.

2. Aufstellung der Eigenfunktionen nullter Näherung.

Zuerst wollen wir die Art der Störung nicht weiter spezialisieren. Das allgemeine Schema für die Störungsrechnung ist z.B. in Sommerfelds Wellenmechanischem Ergänzungsband [30], S. 170, gegeben. Die vollständige Schrödinger'sche Gleichung lautet in unserem Falle:

$$\tfrac{1}{2} \Delta \Psi + (E - V(r_1) - V(r_2) - s) \Psi = 0 \tag{6}$$

s, das Störungspotential, ist eine Funktion der Koordinaten:

$$s = 1/r_{12} + s_1$$

wo r_{12} den gegenseitigen Abstand der beiden Elektronen und s_1 die Summe von Relativitätskorrektion und Spinbahnwechselwirkungspotential bedeutet

---

*) Wie wir weiter unten (S. 20) sehen werden, liefert weder Relativitätskorrektion noch Spinbahnwechselwirkung einen Beitrag zum Matrixelement. Die Spinbahnwechselwirkung muss jedoch bei der Aufstellung der Eigenfunktionen nullter Ordnung berücksichtigt werden.

und in zwei gleiche, von den Koordinaten eines einzigen Elektrons abhängige, Teile zerfällt.

Wir setzen

$$\Psi = \Psi_{ki} + \varphi ; \qquad E = E_k + \Delta E .$$

Hier ist Ψ_{ki} eine Eigenfunktion nullter Näherung und E_k der zugehörige Eigenwert. In erster Näherung können wir, da wir φ, s, und ΔE als von erster Ordnung klein betrachten wollen, Produkte dieser Grössen fortlassen und erhalten dann:

$$\tfrac{1}{2}\Delta\varphi + (E_k - V(r_1) - V(r_2))\varphi = (s - \Delta E)\Psi_{ki} \tag{7}$$

Diese Gleichung hat nur dann eine Lösung, wenn die rechte Seite zu den Lösungen der reduzierten Gleichung mit Eigenwert E_k orthogonal ist:

$$\int \Psi^*_{kj}\,(s - \Delta E)\,\Psi_{ki}\,d\tau = 0 \tag{8}$$

Der zweite Index i bzw. j zählt die zum Eigenwert E_k gehörigen Eigenfunktionen ab. Existiert nur eine solche, so bestimmt (8) einfach die Grösse der Eigenwertstörung. Im allgemeineren Fall, dass mehrere solche Eigenfunktionen vorhanden sind, gibt (8) ausserdem an, was für Linearkombinationen derselben als Ausgangsfunktionen nullter Ordnung für die Störungsrechnung zu benützen sind. Wir wollen nun annehmen, dass eines der beiden Störungsglieder, s_1 und $1/r_{12}$, das andere stark überwiegt. Befinden sich die Elektronen in voneinander entfernten Schalen (etwa den K- und M- oder L- und N-Schalen), so wird bei höherer Kernladung die Wechselwirkung des Spins eines jeden mit seinem eigenen Bahnmoment die Wechselwirkungen zwischen den beiden Elektronen überwiegen. Wir dürfen also (j,j)-Kopplung annehmen und erfüllen zunächst (unter Vernachlässigung von $1/r_{12}$) die Bedingungen

$$\int \Psi^*_{kj}\,(s_1 - \Delta E_1)\,\Psi_{ki}\,d\tau = 0 \tag{9}$$

indem wir die hieraus von J. H. Bartlett [31]) abgeleiteten Eigenfunktionen für das einzelne Elektron:

$$\Psi_1(m_j) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}\left\{\sqrt{l+m_j+\tfrac{1}{2}}\;\psi(m_j,\tfrac{1}{2}) + \sqrt{l-m_j+\tfrac{1}{2}}\;\psi(m_j,-\tfrac{1}{2})\right\}$$

$$\Psi_2(m_j) = \frac{1}{\sqrt{2l+1}}\left\{-\sqrt{l-m_j+\tfrac{1}{2}}\;\psi(m_j,\tfrac{1}{2}) + \sqrt{l+m_j+\tfrac{1}{2}}\;\psi(m_j,-\tfrac{1}{2})\right\} \tag{10}$$

verwenden. Die in s_1 eingehende Relativitätskorrektion spielt keine Rolle, da sie nur vom Kernabstand abhängt. l ist die Azimutalquantenzahl des Elektrons, m_j die Komponente seines Gesamtmoments j (Bahnmoment plus Spinmoment) in Richtung der ausgezeichneten z-Achse. Das zweite Argument von ψ auf der rechten Seite, $\frac{1}{2}$ bzw. $-\frac{1}{2}$, gibt den Wert der Spinquantenzahl m_s an. Die erste der zwei Eigenfunktionen entspricht dem Falle, dass Bahn- und Spinmoment gleichgerichtet sind, die zweite dem, dass sie entgegengesetzt gerichtet sind.

Es sind $\psi(m_j,\frac{1}{2})$ und $\psi(m_j,-\frac{1}{2})$ definiert durch:

(11)
$$\psi(m_j,\tfrac{1}{2}) = R_{nl}\cdot P_l^{m_j-\frac{1}{2}}\cdot \phi^{m_j-\frac{1}{2}}\cdot S(\tfrac{1}{2})$$
$$\psi(m_j,-\tfrac{1}{2}) = R_{nl}\cdot P_l^{m_j+\frac{1}{2}}\cdot \phi^{m_j+\frac{1}{2}}\cdot S(-\tfrac{1}{2})$$

$|S(\frac{1}{2})|^2$ ist hier die Wahrscheinlichkeit, dass der Spin des Elektrons parallel zur ausgezeichneten Richtung eingestellt ist, $|S(-\frac{1}{2})|^2$ diejenige, dass er hierzu antiparallel eingestellt ist. Wir können also schreiben:

(12)
$$S(\tfrac{1}{2}) = \delta(\tfrac{1}{2},m_s) \qquad S(-\tfrac{1}{2}) = \delta(-\tfrac{1}{2},m_s)$$

wo m_s den Wert des Spinmoments in der ausgezeichneten Richtung bedeutet und δ, wie üblich, den Wert 1 hat, falls seine Argumente einander gleich sind, 0, falls sie ungleich sind. Im folgenden möge eine Integration über den gesamten Raum ($\int d\tau$) stets eine Summation über die beiden Spinrichtungen mit einschliessen.

Ferner haben wir in (11)

(13)
$$P_l^m = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}}\;\frac{(\sin\vartheta)^m}{2^l\cdot l!}\;\frac{d^{l+m}}{d(\cos\vartheta)^{l+m}}(\cos^2\vartheta-1)^l,\quad m\geq 0$$
$$P_l^{-m} = (-1)^m P_l^m$$

und
$$\phi^m = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$$

r, ϑ, und φ sind die Polarkoordinaten des Elektrons mit Bezug auf den Kern. R_{nl}, endlich ist eine reine Funktion des Kernabstands und die normierte Eigenlösung der Gleichung

(14)
$$\left\{\tfrac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + E_{nl} - V(r)\right\}(r\cdot R_{nl}) = 0$$

Für gegebenes l bilden die R_{nl} ein vollständiges Orthogonalsystem. Definieren wir auch noch die Funktionen ${}^{1,2}Y_l^{m_j}$ durch

(15)
$$\psi_1(m_j) = {}^1Y_l^{m_j}(\vartheta,\varphi,m_s)\cdot R_{nl};\quad \psi_2(m_j) = {}^2Y_l^{m_j}(\vartheta,\varphi,m_s)\cdot R_{nl};$$

so bilden diese in ähnlicher Weise ein vollständiges Orthogonalsystem von Winkelfunktionen.

Betrachten wir nun die Eigenfunktionen für das System von zwei Elektronen. Sind die Quantenzahlen n, l, j und n', l', j' für die beiden Elektronen gegeben, desgleichen $\mathcal{M}_j$, die Komponente des Totaldrehimpulses J des Systems in der ausgezeichneten Richtung, und wird ferner dieser Zustand nur durch einen einzigen Wert J des Gesamtmoments realisiert, so ist der Zustand nicht entartet und die normierte Eigenfunktion nullter Ordnung hat (indem wir nunmehr Indizes durch Quantenzahlen ersetzen) die einfache Form:

(16)
$$\Psi(nlj,n'l'j'JM_j) = \frac{1}{\sqrt{2}}\left\{\psi(nlj;m_j)(1)\cdot\psi(n'l'j';m_j')(2) - \psi(n'l'j';m_j')(1)\cdot\psi(nlj;m_j)(2)\right\}$$

Das Argument 1 bzw. 2 in (16) soll andeuten, dass die betroffene Eigenfunktion sich auf die Koordinaten des ersten bzw. zweiten Elektrons bezieht. Es ist ferner stets $m_j + m_j' = \mathcal{M}_j$.

Im allgemeineren Falle, dass verschiedene J-Werte bei gleichen n,l,j; n',l',j' auch gleiches $\mathcal{M}_j$ liefern, sind die richtigen Eigenfunktionen nullter Ordnung Linearkombinationen von Ausdrücken wie die rechte Seite von (16), welche sich durch verschiedene Werte von m_j und m_j' (bei gleichem $m_j + m_j'$) unterscheiden. Die Koeffizienten der einzelnen Glieder erhalten wir am einfachsten, indem wir von Sätzen über den Drehimpuls Gebrauch machen. Wir betrachten die Lösungen der Bewegungsgleichungen eines frei drehbaren Systems, für welche die z-Komponente des Drehimpulses eine Diagonalmatrix mit den Eigenwerten $\mathcal{M}_j$ ist. Sind ferner $\mathcal{M}_x$ und $\mathcal{M}_y$ die x- und y-Komponenten des Drehimpulses und definieren wir

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_x + i\,\mathcal{M}_y$$

so wird nach Born und Jordan [31]) die Matrix von $\mathcal{M}$ diagonal in Bezug auf die Eigenwerte des Gesamtdrehimpulses J und wir erhalten (loc.cit., Gl. 5)

$$\text{(17)} \qquad \begin{aligned} &\mathcal{M}^{(J,J)}(\mathcal{M}_j, \mathcal{M}_j') = 0 \quad \text{für} \quad \mathcal{M}_j - \mathcal{M}_j' \neq \pm 1 \\ &\mathcal{M}^{(J,J)}(\mathcal{M}_j + 1, \mathcal{M}_j) = \sqrt{J(J+1) - \mathcal{M}_j(\mathcal{M}_j + 1)} \end{aligned}$$

Bei (j,j)-Kopplung bildet nun nicht nur das Gesamtatom ein System der genannten Art, sondern auch ein jedes Elektron im Felde des Atomrumpfes für sich. Beziehen sich kleine Buchstaben auf analoge Grössen beim einzelnen Elektron, so haben wir also auch

$$\text{(18)} \qquad \begin{aligned} &m^{(j,j)}(m_j, m_j') = 0\,, \qquad m_j - m_j' \neq \pm 1 \\ &m^{(j,j)}(m_j + 1, m_j) = \sqrt{j(j+1) - m_j(m_j+1)} \end{aligned}$$

Endlich ist $\mathcal{M} = \sum m = m_1 + m_2$, wobei m_1 sich auf ein Elektron, m_2 sich auf das andere bezieht.

Wir betrachten nun das System von Eigenfunktionen mit gleichen n,l,j; n',l',j'. Zur Abkürzung bezeichnen wir die Form auf der linken Seite von (16) einfach mit $(J, \mathcal{M}_j)$, diejenige auf der rechten Seite derselben Gleichung mit (m_j, m_j'). Zunächst gilt

$$\text{(16a)} \qquad (J, \mathcal{M}_j) = (m_j, m_j')$$

für $\mathcal{M}_j = j + j'$, denn es ist dann eindeutig $m_j = j$, $m_j' = j'$, $J = \mathcal{M}$, so dass wir (16a) auch schreiben können:

$$\text{(16b)} \qquad (j + j',\ j + j') = (j, j')$$

Für $\mathcal{M}_j = j + j' - 1$ haben wir allgemein Eigenfunktionen mit den J-Werten $j + j'$ und $j + j' - 1$ und wir müssen Linearkombinationen bilden:

$$(j+j;\, j+j'-1) = \alpha^1_{j+j'}(j, j'-1) + \alpha^2_{j+j'}(j-1, j')$$

$$(j+j'-1, j+j-1) = \alpha^1_{j+j'-1}\,(j, j'-1) + \alpha^2_{j+j'-1}\,(j-1, j')$$

nach dem Schema

$$(J, \mathcal{M}_j) = \sum_n \alpha^n_J (m^n_j, \mathcal{M}_j - m^n_j)$$

Bilden wir nun die Matrixelemente für $\mathcal{M}$, so erhalten wir:

$$\mathcal{M}^{(j+j',j+j')}(j+j', j+j'-1) = \sqrt{(j+j')(j+j'+1) - (j+j'-1)(j+j')}$$

$$= \alpha^1_{j+j'}\, m^{(j',j')}(j', j'-1) + \alpha^2_{j+j'}\, m^{(j,j)}(j, j-1)$$

$$= \alpha^1_{j+j'}\sqrt{j'(j'+1) - (j'-1)j'} + \alpha^2_{j+j'}\sqrt{j(j+1) - (j-1)j}$$

und

$$\mathcal{M}^{(j+j', j+j'-1)}(j+j', j+j'-1) = 0$$

$$= \alpha^1_{j+j-1}\sqrt{j'(j+1) - (j'-1)j'} + \alpha^2_{j+j'-1}\sqrt{j(j+1) - (j-1)j}$$

Diese Gleichungen, zusammen mit der Normierung der Eigenfunktionen, legen die Werte der Koeffizienten α^n_j fest. Sind diese einmal berechnet, so lassen sich mit Hilfe der nun bekannten Eigenfunktionen für $\mathcal{M}_j = j + j' - 1$ die Koeffizienten für die Eigenfunktionen mit $\mathcal{M}_j = j + j' - 2$ in gleicher Weise ableiten, u.s.f. In der Tabelle IV sind die Koeffizienten für alle uns interessierenden Eigenfunktionen nullter Ordnung bei (j,j)-Kopplung zusammengestellt.

Nehmen wir hingegen Russel-Saunders-Kopplung an, d.h. betrachten wir die elektrostatische Wechselwirkung der beiden Elektronen als gross verglichen mit der magnetischen Wechselwirkung von Spin- und Bahnmoment eines einzelnen Elektrons -- dieser Fall ist bekanntlich bei leichten Elementen und in benachbarten Schalen befindlichen Elektronen realisiert -- so müssen wir in erster Linie die elektrostatische Wechselwirkung der beiden Elektronen berücksichtigen. Wir erhalten so die von Helium her bekannten Eigenfunktionen für Singlett- und Triplettzustände. Die Berücksichtigung der Spinbahnstörung erübrigt sich hier, da wir die in diesem Falle etwa gleich grossen magnetischen Wechselwirkungen vernachlässigen. Da in den hier näher betrachteten Fällen die Resultate für die Wahrscheinlichkeitsverhältnisse bei (j,j)- und Russel-Saunders-Kopplung die gleichen sind, beschränken wir unsere Betrachtung auf den ersteren Fall.

3. Das Koordinatenmatrixelement für die gestörten Eigenfunktionen.

Indem wir unsere Eigenfunktionen nullter Ordnung aufgestellt haben, gehen wir nun zur eigentlichen Störungsrechnung und zur Formulierung des Matrixelements erster Ordnung über. Die vollständige Gleichung des Problems (6) lautet:

$$\left\{\tfrac{1}{2}\Delta + E - V(r_1) - V(r_2) - s\right\}\Psi = 0$$

Beschränken wir uns auf Glieder erster Ordnung in den Störungsgrössen, so können wir stattdessen schreiben:

Tabelle IV. Die Koeffizienten α_j^n für die Eigenfunktionen nullter Ordnung bei (j,j)-Kopplung.

$$(m_j, m_j') = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\psi(nlj;m_j)(1)\cdot\psi(n'l'j';m_j')(2) - \psi(n'l'j';m_j')(1)\cdot\psi(nlj;m_j)(2)\}$$

$$(J, \mathcal{M}_j) = \Psi(nlj;n'l'j';J,\mathcal{M}_j) = \sum_n \alpha_J^n (m_j^n; m_j'^n)$$

$$m_j'^n = \mathcal{M}_j - m_j^n$$

$\mathcal{M}_j = 0$			$(m_j^n, m_j'^n) =$			
j	j'	J	$(\frac{3}{2},-\frac{3}{2})$	$(\frac{1}{2},-\frac{1}{2})$	$(-\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	$(-\frac{3}{2},\frac{3}{2})$
$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	4	$1/\sqrt{14}$	$\sqrt{3/7}$	$\sqrt{3/7}$	$1/\sqrt{14}$
		3	$\sqrt{3/10}$	$1/\sqrt{5}$	$-1/\sqrt{5}$	$-\sqrt{3/10}$
		2	$\sqrt{3/7}$	$-1/\sqrt{14}$	$-1/\sqrt{14}$	$\sqrt{3/7}$
		1	$1/\sqrt{5}$	$-\sqrt{3/10}$	$\sqrt{3/10}$	$-1/\sqrt{5}$
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	3	$1/\sqrt{20}$	$3/\sqrt{20}$	$3/\sqrt{20}$	$1/\sqrt{20}$
		2	$1/2$	$1/2$	$-1/2$	$-1/2$
		1	$3/\sqrt{20}$	$-1/\sqrt{20}$	$-1/\sqrt{20}$	$3/\sqrt{20}$
		0	$1/2$	$-1/2$	$1/2$	$-1/2$
$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	3		$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	
		2		$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	2		$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	
		1		$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1		$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	
		0		$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	

$\mathcal{M}_j = 1$			$(m_j^n, m_j'^n) =$			
j	j'	J	$(\frac{3}{2},-\frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	$(-\frac{1}{2},\frac{3}{2})$	$(-\frac{3}{2},\frac{5}{2})$
$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	4	$\sqrt{5/28}$	$\sqrt{15/28}$	$\sqrt{15/56}$	$\sqrt{1/56}$
		3	$3/\sqrt{20}$	$1/\sqrt{60}$	$-7/\sqrt{120}$	$-1/\sqrt{8}$
		2	$3/\sqrt{28}$	$-5/\sqrt{84}$	$1/\sqrt{42}$	$\sqrt{5/14}$
		1	$1/\sqrt{20}$	$-\sqrt{3/20}$	$\sqrt{3/10}$	$-1/\sqrt{2}$
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	3	$1/\sqrt{5}$	$\sqrt{3/5}$	$1/\sqrt{5}$	
		2	$1/\sqrt{2}$	0	$-1/\sqrt{2}$	
		1	$\sqrt{3/10}$	$-2/\sqrt{10}$	$\sqrt{3/10}$	
$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	3		$\sqrt{2/3}$	$\sqrt{1/3}$	
		2		$\sqrt{1/3}$	$-\sqrt{2/3}$	
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	2		$\sqrt{3}/2$	$1/2$	
		1		$1/2$	$-\sqrt{3}/2$	
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1		1		

$\mathcal{M}_j = 2$			$(m_j^n, m_j'^n) =$		
j	j'	J	$(\frac{3}{2},\frac{1}{2})$	$(\frac{1}{2},\frac{3}{2})$	$(-\frac{1}{2},\frac{5}{2})$
$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	4	$\sqrt{5/14}$	$\sqrt{15/28}$	$\sqrt{3/28}$
		3	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{12}$	$-\sqrt{5/12}$
		2	$1/\sqrt{7}$	$-\sqrt{8/21}$	$\sqrt{10/21}$
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	3	$1/\sqrt{2}$	$1/\sqrt{2}$	
		2	$1/\sqrt{2}$	$-1/\sqrt{2}$	
$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	3		$\sqrt{5/6}$	$1/\sqrt{6}$
		2		$1/\sqrt{6}$	$-\sqrt{5/6}$
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	2		1	

$\mathcal{M}_j = 3$			$(m_j^n, m_j'^n) =$	
j	j	J	$(\frac{3}{2},\frac{3}{2})$	$(\frac{1}{2},\frac{5}{2})$
$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	4	$\sqrt{5/8}$	$\sqrt{3/8}$
		3	$\sqrt{3/8}$	$-\sqrt{5/8}$
$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	3	1	
$\frac{1}{2}$	$\frac{5}{2}$	3		1

$\mathcal{M}_j = 4$			$(m_j^n, m_j'^n) =$
j	j'	J	$(\frac{3}{2},\frac{5}{2})$
$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	4	1

(19) $$\left\{\tfrac{1}{2}\Delta_1 + \tfrac{1}{2}\Delta_2 + E_1 + E_2 - V(r_1) - V(r_2)\right\}\Psi = (S - \Delta E)\Psi_0$$

Hier schreiben wir Ψ_0 für die Eigenfunktion nullter Ordnung und E_1, E_2 für die Eigenwerte der darin enthaltenen Radialteile R_{nl} der einzelnen Elektronen, ΔE für die Eigenwertstörung.

Wir entwickeln zunächst nach den Winkelanteilen der Eigenfunktionen, d.h. nach den ${}^{r}Y_{l(1)}^{m_j}\ {}^{s}Y_{L(2)}^{M_j}$ bei (j,j)-Kopplung, und erhalten:

(20) $$\Psi = \sum_{r,s,l,L,m_j,M_j} {}^{r}Y_{l}^{m_j}(1)\ {}^{s}Y_{L}^{M_j}(2)\ R(\overset{r}{l}m_j;\overset{s}{L}M_j)$$

wo der Koeffizient $R(\ )$ nur von r_1 und r_2 abhängt. Nun multiplizieren wir Gl. (19) mit

$$r_1 \cdot r_2 \cdot {}^{r}Y_{l}^{m_j *}(1) \cdot {}^{s}Y_{L}^{M_j *}(2)$$

und integrieren über die Winkelkoordinaten und summieren über die Spins. Wir erhalten so als Gleichung für den Koeffizienten $R(\overset{r}{l}m_j;\overset{s}{L},M_j)$:

(21) $$\left\{\tfrac{1}{2}\frac{d^2}{dr_1^2} + \tfrac{1}{2}\frac{d^2}{dr_2^2} - \frac{l(l+1)}{2r_1^2} - \frac{L(L+1)}{2r_2^2} + E_1 + E_2 - V(r_1) - V(r_2)\right\}\left(r_1 r_2 R(\overset{r}{l}m_j;\overset{s}{L}M_j)\right)$$
$$= \sum_{m_{s1}}\sum_{m_{s2}} r_1 r_2 \int d\omega_1 \int d\omega_2\ {}^{r}Y_{l}^{m_j *}(1)\ {}^{s}Y_{L}^{M_j *}(2)\ (S - \Delta E)\Psi_0 .$$

Wir haben hier, wie üblich,

$$\sin\vartheta\, d\varphi\, d\vartheta = d\omega$$

gesetzt. Endlich entwickeln wir $R(\overset{r}{l}m_j;\overset{s}{L}M_j)$ nach den Radialteilen der Einelektroneigenfunktionen R_{nl}:

(22) $$R(\overset{r}{l}m_j;\overset{s}{L}M_j) = \sum_n R_{nl}(1)\,\frac{1}{r_2}\,{}^{2}F_n(\overset{r}{l}m_j;\overset{s}{L}M_j)(2)$$
oder
$$R(\overset{r}{l}m_j;\overset{s}{L}M_j) = \sum_n R_{nL}(2)\,\frac{1}{r_1}\,{}^{1}F_n(\overset{r}{l}m_j;\overset{s}{L}M_j)(1)$$

Wir multiplizieren nun die Gl. (21) mit $r_1 \cdot R_{nl}^{*}(1)$ und integrieren über r_1. Für den Koeffizienten ${}^{2}F_n(\overset{r}{l}m_j;\overset{s}{L}M_j)$ erhalten wir so die Differentialgleichung:

(23) $$\left\{\tfrac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{L(L+1)}{2r^2} + E_1 + E_2 - E_{nl} - V(r)\right\}{}^{2}F_n(\overset{r}{l}m_j;\overset{s}{L}M_j)$$
$$= r \cdot \sum_{m_{s1}}\sum_{m_{s2}} \int d\omega_1 \int d\omega_2 \int_0^{\infty} r_1^2\, dr_1\ {}^{r}Y_{l}^{m_j *}\,{}^{s}Y_{L}^{M_j *}(2)\, R_{nl}^{*}(1)\{S - \Delta E\}\Psi_0 = A(r)$$

Mit Hilfe der Randbedingungen lässt sich hieraus der Koeffizient F_n mittels numerischer Integration eindeutig bestimmen.

Wegen des Verschwindens des Koordinatenmatrixelements nullter Ordnung bei Doppelsprüngen lässt sich in diesem Falle das Matrixelement erster Ordnung folgendermassen schreiben:

(24) $$\int \Psi_a^{*}(r_1 + r_2)\,\Psi_{b0}\, d\tau + \int \Psi_{a0}^{*}(r_1 + r_2)\,\Psi_b\, d\tau$$

wo Ψ_a bzw. Ψ_b die Eigenfunktionen erster Ordnung für den Anfangszustand bzw. Endzustand, Ψ_{a0} und Ψ_{b0} die entsprechenden Eigenfunktionen nullter

Ordnung sein mögen. Setzen wir die oben angegebenen Entwicklungen für die Eigenfunktionen erster Ordnung ein, so erhalten wir zunächst mehrfach unendliche Reihen von Integralen. Berücksichtigen wir jedoch die Auswahlregeln für die Winkelfunktionen und die Orthogonalität der Einelektroneigenfunktionen, so finden wir -- und eben dies ist der grosse Vorzug der angegebenen Störungrechnung über die übliche Entwicklung nach Eigenfunktionen nullter Ordnung des Gesamtsystems -- dass bloss eine beschränkte Anzahl nichtverschwindender Glieder übrigbleibt.

4. Ableitung der Auswahlregeln.

Zunächst brauchen wir bei der Entwicklung des Anfangszustandes nach Winkelfunktionen nur solche Glieder berücksichtigen, für die die rechte Seite der Gleichung (21) nicht verschwindet -- denn sonst werden bei den vorgegebenen Randbedingungen auch die Koeffizienten $R(l\,m_j\,;\,L\,M_j)$ identisch gleich Null -- und für die ferner auch das Koordinatenmatrixelement mit der Eigenfunktion nullter Ordnung des Endzustandes von Null verschieden ist. Für die Berechnung des Koordinatenmatrixelements zerlegen wir den Koordinatenvektor $\mathfrak{r}$ in die Komponenten ξ und $\xi + j\eta$: $(j = \pm\sqrt{-1})$

$$\xi = r\cos\vartheta\,; \qquad \xi + j\eta = r\sin\vartheta\, e^{j\varphi}$$

und erhalten dann (vgl. Sommerfeld, Ergänzungsband, S. 67) für $l' = l-1$:

$$\int \psi^*(nlm)\,\xi\,\psi(n'l'm')\,d\tau = \delta(m,m')\sqrt{\frac{(l+m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}}\cdot a$$

$$(25)\quad \int \psi^*(nlm)(\xi+j\eta)\psi(n'l'm')\,d\tau = \delta(m-1,m')\sqrt{\frac{(l+m-1)(l+m)}{(2l+1)(2l-1)}}\,a - \delta(m+1,m')\sqrt{\frac{(l-m-1)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}}\,a$$

$$a = \int R^*_{nl}\, r\, R_{n'l'}\, r^2 dr$$

wobei $\psi(nlm)$ in naheliegender Weise wie folgt definiert ist:

$$\psi(nlm) = R_{nl}\cdot P_l^m\cdot \Phi^m$$

Tabelle V gibt die Koeffizienten von a an, wenn wir statt $\psi(nlm)$ die Bartlett'schen Eigenfunktionen nullter Ordnung für (j,j)-Kopplung einsetzen. Nach Gl. (10) sind diese Linearkombinationen der $\psi(nlm)$ mit $m = m_j \mp \frac{1}{2}$ und den Faktoren $S(\frac{1}{2})$ bzw. $S(-\frac{1}{2})$, so dass für jedes Glied $m_j = m + m_s$ denselben Wert besitzt. Die Intensität einer Linie oder eines Multipletts ist gegeben durch die Summe der Absolutquadrate der Matrixelemente von ξ und $\xi + j\eta$ für alle möglichen Übergänge mit dem entsprechenden Energieumsatz.

Wir wollen Grössen, welche sich auf den Anfangszustand beziehen, durch den Index a, solche, welche sich auf den Endzustand beziehen, durch den Index b kennzeichnen, während die Quantenzahlen der Entwicklungsglieder nicht weiter indiziert werden sollen. Die Auswahlregeln für das Koordinatenmatrixelement ergeben sich dann aus (25):

$$\int \psi^*(nl_j m_j)(1)\,\psi^*(NLJ;M_j)(2)\,(\mathfrak{r}_1+\mathfrak{r}_2)\,\psi(n_b l_b j_b m_{jb})(1)\,\psi(N_b L_b J_b; M_{jb})(2)\,d\tau$$

verschwindet nur dann nicht, wenn

$$(26)\qquad l = l_b \pm 1\,;\quad m_j = m_{jb} \pm 1, 0\,;\quad L = L_b\,;\quad M_j = M_{jb}\,;\quad N = N_b\,;$$

Tabelle V. Winkelanteile $c(\overset{r}{l}, m_j; \overset{s'}{l'} m_j')$ der Koordinatenmatrixelemente bei (j,j)-Kopplung.

$$r \cdot c\left(\overset{r}{l}, m_j; \overset{s'}{l'}, m_j'\right) = \int {}^{r}Y_{l}^{m_j *} \left\{ \begin{matrix} \xi \\ \xi + j\eta \end{matrix} \right\} {}^{s}Y_{l'}^{m_j'} \, d\omega$$

$\overset{r}{l}\, m_j$ \ $\overset{s'}{l'}\, m_j'$	$\overset{1}{1}\,-\frac{3}{2}$	$\overset{1}{1}\,-\frac{1}{2}$	$\overset{1}{1}\,\frac{1}{2}$	$\overset{1}{1}\,\frac{3}{2}$	$\overset{2}{1}\,-\frac{1}{2}$	$\overset{2}{1}\,\frac{1}{2}$
$\overset{1}{0}\,-\frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	–	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$
$\overset{1}{0}\,\frac{1}{2}$	–	$-\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\frac{2}{3}$	$-\frac{1}{3}$

$\overset{r}{l}\, m_j$ \ $\overset{s'}{l'}\, m_j'$	$\overset{1}{2}\,-\frac{5}{2}$	$\overset{1}{2}\,-\frac{3}{2}$	$\overset{1}{2}\,-\frac{1}{2}$	$\overset{1}{2}\,\frac{1}{2}$	$\overset{1}{2}\,\frac{3}{2}$	$\overset{1}{2}\,\frac{5}{2}$	$\overset{2}{2}\,-\frac{3}{2}$	$\overset{2}{2}\,-\frac{1}{2}$	$\overset{2}{2}\,\frac{1}{2}$	$\overset{2}{2}\,\frac{3}{2}$
$\overset{1}{1}\,-\frac{3}{2}$	$-\frac{2}{\sqrt{15}}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{\sqrt{2}}{5}$	–	–	–	$\frac{1}{5}$	$\frac{2}{5\sqrt{3}}$	–	–
$\overset{1}{1}\,-\frac{1}{2}$	–	$-\frac{6}{5\sqrt{3}}$	$\frac{\sqrt{6}}{5}$	$\frac{\sqrt{6}}{5}$	–	–	$\frac{2}{5\sqrt{3}}$	$\frac{1}{15}$	$\frac{4}{15}$	–
$\overset{1}{1}\,\frac{1}{2}$	–	–	$-\frac{\sqrt{6}}{5}$	$\frac{\sqrt{6}}{5}$	$\frac{6}{5\sqrt{3}}$	–	–	$\frac{4}{15}$	$-\frac{1}{15}$	$\frac{2}{5\sqrt{3}}$
$\overset{1}{1}\,\frac{3}{2}$	–	–	–	$-\frac{\sqrt{2}}{5}$	$\frac{2}{5}$	$\frac{2}{\sqrt{15}}$	–	–	$\frac{2}{5\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{5}$
$\overset{2}{1}\,-\frac{1}{2}$	–	–	–	–	–	–	$-\sqrt{\frac{2}{3}}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	–
$\overset{2}{1}\,\frac{1}{2}$	–	–	–	–	–	–	–	$-\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$\sqrt{\frac{2}{3}}$

oder

$$L = L_b \pm 1; \quad M_j = M_{jb} \pm 1, 0; \quad l = l_b; \quad m_j = m_{jb}; \quad n = n_b.$$

Um auch die Bedingung für das Nichtverschwinden der rechten Seite von (21) -- also des Matrixelements des Störungspotentials -- zu finden, müssen wir das letztere näher betrachten. Führen wir bei der Berechnung der Eigenfunktion nullter Näherung ein zentralsymmetrisches Zusatzfeld $v_1(r)$ ein, um -- wie Heisenberg in seiner Behandlung von Helium 32) -- die Konvergenz des Störungsverfahrens zu verbessern, so wird der elektrostatische Teil des Störungspotentials

(27) $$s_2 = 1/r_{12} - v_1(r_1) - v_1(r_2)$$

und somit die Gesamtstörung

(28) $$s = 1/r_{12} + s_1'(r_1) + s_1'(r_2)$$

wo $s_1'(r)$ neben der Relativitätskorrektion und Spinbahnwechselwirkung das Zusatzfeld $v_1(r)$ enthalten möge.

Nun kann man leicht zeigen, dass -- wie physikalisch natürlich zu er-

warten ist -- Störungen, die in symmetrischer Weise auf die Koordinaten der Elektronen einzeln wirken, gleichzeitige Sprünge zweier Elektronen nicht vermitteln können. Hierzu betrachten wir das Matrixelement (24) für die Störung $s_1'(r_1) + s_1'(r_2)$, in welches wir die Eigenfunktion erster Ordnung, in der üblichen Weise entwickelt (vgl. Sommerfeld, Ergänzungsband, S.180, Gl. (26)), einsetzen:

$$I' = \int \Psi_a^* (\varkappa_1 + \varkappa_2) \Psi_b \, d\tau = \sum_i{}' \frac{\int \Psi_i^* (s_1'(r_1) + s_1'(r_2)) \Psi_{a0} \, d\tau}{E_a - E_i} \int \Psi_i^* (\varkappa_1 + \varkappa_2) \Psi_{b0} \, d\tau$$

(29)

$$+ \sum_i{}' \frac{\int \Psi_i^* (s_1'(r_1) + s_1'(r_2)) \Psi_{b0} \, d\tau}{E_b - E_i} \int \Psi_{a0}^* (\varkappa_1 + \varkappa_2) \Psi_i \, d\tau$$

Wir setzen ferner

$$\Psi_{a0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_\alpha(1) \psi_\beta(2) - \psi_\beta(1) \psi_\alpha(2)); \quad \Psi_{b0} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_\gamma(1) \psi_\delta(2) - \psi_\delta(1) \psi_\gamma(2));$$

$$\Psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_\varkappa(1) \psi_\mu(2) - \psi_\mu(1) \psi_\varkappa(2)).$$

wo die ψ_α, ψ_β, . . . ein Orthogonalsystem normierter Einelektronen-eigenfunktionen mit den Eigenwerten E_α, E_β, . . . darstellen mögen, so dass z.B. $E_a = E_\alpha + E_\beta$. Tragen wir diese Ausdrücke in Gl. (29) ein, so finden wir, dass wegen der Orthogonalität der Eigenfunktionen nur die Glieder der Summen nicht verschwinden, für die entweder $\varkappa = \alpha$, $\mu = \gamma$ oder $\varkappa = \beta$, $\mu = \gamma$ oder auch $\varkappa = \alpha$, $\mu = \delta$ oder $\varkappa = \beta$, $\mu = \delta$ erfüllt ist. Mit Rücksicht auf die Normierung finden wir so:

$$\begin{aligned} I' = & - \frac{\int \psi_\beta s_1' \psi_\gamma \, d\tau}{E_\beta - E_\gamma} \int \psi_\alpha \varkappa \psi_\delta \, d\tau - \frac{\int \psi_\alpha s_1' \psi_\delta \, d\tau}{E_\delta - E_\alpha} \int \psi_\beta \varkappa \psi_\gamma \, d\tau \\ & + \frac{\int \psi_\alpha s_1' \psi_\gamma \, d\tau}{E_\alpha - E_\gamma} \int \psi_\beta \varkappa \psi_\delta \, d\tau + \frac{\int \psi_\beta s_1' \psi_\delta \, d\tau}{E_\delta - E_\beta} \int \psi_\alpha \varkappa \psi_\gamma \, d\tau \\ & + \frac{\int \psi_\beta s_1' \psi_\delta \, d\tau}{E_\beta - E_\delta} \int \psi_\alpha \varkappa \psi_\gamma \, d\tau + \frac{\int \psi_\alpha s_1' \psi_\gamma \, d\tau}{E_\gamma - E_\alpha} \int \psi_\beta \varkappa \psi_\delta \, d\tau \\ & - \frac{\int \psi_\alpha s_1' \psi_\delta \, d\tau}{E_\alpha - E_\delta} \int \psi_\beta \varkappa \psi_\gamma \, d\tau - \frac{\int \psi_\beta s_1' \psi_\gamma \, d\tau}{E_\gamma - E_\beta} \int \psi_\alpha \varkappa \psi_\delta \, d\tau \\ & = 0 \end{aligned}$$

Man überzeugt sich leicht davon, dass sich der Beweis ebensogut führen lässt bei Entartung, d.h. wenn die Eigenfunktionen nullter Ordnung durch Orthogonalsysteme von Linearkombinationen von Eigenfunktionen der verwandten Art mit gleichem Energieparameter dargestellt werden. Wir können uns also im folgenden mit der Behandlung der Störung $1/r_{12}$ begnügen. In der tatsächlichen Rechnung lohnt es sich jedoch das Kompensationsglied $v_1(r)$ in der Störung einzuschliessen, da es die Grösse der einzelnen Glieder in der Entwicklung des Matrixelements herabdrückt.

Für den Wert des Matrixelements

$$\int \psi^*(nlm)(1)\,\psi^*(NLM)(2)\,\frac{1}{r_{12}}\,\psi(n'l'm')(1)\,\psi(N'L'M')(2)\,d\tau_1\,d\tau_2$$

erhalten wir, indem wir den reziproken Elektronenabstand nach Kugelfunktionen entwickeln (siehe Sommerfeld, Ergänzungsband S.279) und von Gaunt 33) abgeleitete Formeln für Integrale über Produkte dreier Kugelfunktionen benutzen:

$$\delta(m+M, m'+M') \cdot \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{A_\nu(lm; l'm')\, A_\nu(LM; L'M')}{(\nu+|m'-m|)!\,(\nu-|m'-m|)!}$$

(30)

$$\cdot \int_0^\infty r_1^2\,dr_1 \int_0^\infty r_2^2\,dr_2\; R^*_{nl}(r_1)\, R^*_{NL}(r_2)\, \frac{x^\nu}{[r]}\, R_{n'l'}(r_1)\, R_{N'L'}(r_2).$$

wobei

$$x = \frac{r_1}{r_2},\quad [r] = r_2 \text{ für } r_2 > r_1;\qquad x = \frac{r_2}{r_1}\quad [r] = r_1 \text{ für } r_2 < r_1.$$

Die Koeffizienten $A_\nu(lm; l'm')$ sind für l und $l' \leq 2$ in Tabelle VI zusammengestellt. Gaunt zeigt, dass sie verschwinden, wenn nicht die drei Zahlen ν, l und l' die Seiten eines Dreiecks bilden, d.h. wenn nicht

(31) $$|l-l'| \leq \nu; \qquad |\nu - l| \leq l'; \qquad |l'-\nu| \leq l;$$

und ferner ihre Summe gerade ist: $\nu + l + l' = 2n$. Wir erhalten also als Bedingung für das Nichtverschwinden des Störungsmatrixelements

$$m' + M' = m + M \qquad n = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$$

und

$$|L-L'| \leq l+l';\quad |l-l'| \leq L+L';\quad (l+L)-(l'+L') = 2n;$$

Wir brauchen also nur solche Glieder in der Entwicklung des Anfangszustandes berücksichtigen, für die

$$m_j + M_j = m_{ja} + M_{ja}$$

(32) und

$$|L-La| \leq l+l_a;\quad |l-l_a| \leq L+L_a;\quad l+L = l_a+L_a+2n.$$

Endlich reduziert die Orthogonalität der Einelektronenradialteile R_{nl} jede Summe über Hauptquantenzahlen auf ein einziges nichtverschwindendes Glied, wie wir bei den einzelnen Anwendungen sehen werden. Für das zweite Glied des Matrixelements (24) ergeben sich ganz analoge Bedingungen wie (26) und (32) mit Vertauschung der Indizes a und b.

Zusammen mit (26) ergibt (32) als Auswahlregeln für Doppelsprünge 1., dass sich das Gesamtimpulsmoment des Atoms in einer ausgezeichneten Richtung nur um 1 oder 0 ändern kann, 2., dass sich die Summe der Azimutalquantenzahlen der Elektronen nur um eine ungerade Zahl ändern kann (Laporte'sche Auswahlregel) und 3., dass

Tabelle VI. Werte der Faktoren $A_\nu(l\,m;\,l'\,m')$ des Störungsmatrixelements.

$l\,m$	$l'\,m'$	$A_\nu(lm;l'm')$ $\nu=0$	1	2	3
00	00	1			
00	10		$\frac{1}{\sqrt{3}}$		
00	11		$\sqrt{\frac{2}{3}}$		
00	20			$\frac{2}{\sqrt{5}}$	
00	21			$\sqrt{\frac{6}{5}}$	
00	22			$2\sqrt{\frac{6}{5}}$	
1-1	00		$-\sqrt{\frac{2}{3}}$		
1-1	1-1	1		$-\frac{2}{5}$	
1-1	10			$-\frac{3\sqrt{2}}{5}$	
1-1	11			$-\frac{12}{5}$	
1-1	2-1		$\frac{1}{\sqrt{5}}$		$-\frac{18}{7\sqrt{5}}$
1-1	20		$\sqrt{\frac{2}{15}}$		$-\frac{12\sqrt{6}}{7\sqrt{5}}$
1-1	21				$-\frac{12\sqrt{5}}{7}$
1-1	22				$-\frac{36\sqrt{5}}{7}$
10	00		$\frac{1}{\sqrt{3}}$		
10	10	1		$\frac{4}{5}$	
10	11		$\frac{3\sqrt{2}}{5}$		

$l\,m$	$l'\,m'$	$A_\nu(lm;l'm')$ $\nu=0$	1	2	3	4
10	20		$\frac{2}{\sqrt{15}}$		$\frac{18\sqrt{3}}{7\sqrt{5}}$	
10	21		$\sqrt{\frac{2}{5}}$		$\frac{24\sqrt{2}}{7\sqrt{5}}$	
10	22				$\frac{6\sqrt{10}}{7}$	
11	11	1		$-\frac{2}{5}$		
11	21		$\frac{1}{\sqrt{5}}$		$-\frac{18}{7\sqrt{5}}$	
11	22		$\frac{2}{\sqrt{5}}$		$-\frac{12}{7\sqrt{5}}$	
2-2	00			$2\sqrt{\frac{6}{5}}$		
2-2	1-1		$-\frac{2}{\sqrt{5}}$		$\frac{12}{7\sqrt{5}}$	
2-2	10				$\frac{6\sqrt{10}}{7}$	
2-2	11				$\frac{36\sqrt{5}}{7}$	
2-2	2-2	1		$-\frac{4}{7}$		$\frac{8}{7}$
2-2	2-1			$-\frac{6}{7}$		$\frac{20}{7}$
2-2	20			$-\frac{4\sqrt{6}}{7}$		$\frac{20\sqrt{6}}{7}$
2-2	21					20
2-2	22					80
2-1	00			$-\sqrt{\frac{6}{5}}$		
2-1	1-1		$\frac{1}{\sqrt{5}}$		$-\frac{18}{7\sqrt{5}}$	

$l\,m$	$l'\,m'$	$A_\nu(lm;l'm')$ $\nu=0$	1	2	3	4
2-1	10		$-\sqrt{\frac{2}{5}}$		$-\frac{24\sqrt{2}}{7\sqrt{5}}$	
2-1	11				$-\frac{12\sqrt{5}}{7}$	
2-1	2-1	1		$\frac{2}{7}$		$-\frac{32}{7}$
2-1	20			$-\frac{\sqrt{6}}{7}$		$-\frac{20\sqrt{6}}{7}$
2-1	21			$-\frac{12}{7}$		$-\frac{80}{7}$
2-1	22					-20
20	00			$\frac{2}{\sqrt{5}}$		
20	10		$\frac{2}{\sqrt{15}}$		$\frac{18\sqrt{3}}{7\sqrt{5}}$	
20	11		$-\sqrt{\frac{2}{15}}$		$\frac{12\sqrt{6}}{7\sqrt{5}}$	
20	20	1		$\frac{4}{7}$		$\frac{48}{7}$
20	21			$\frac{\sqrt{6}}{7}$		$\frac{20\sqrt{6}}{7}$
20	22			$-\frac{4\sqrt{6}}{7}$		$\frac{20\sqrt{6}}{7}$
21	11		$\frac{1}{\sqrt{5}}$		$-\frac{18}{7\sqrt{5}}$	
21	21	1		$\frac{2}{7}$		$-\frac{32}{7}$
21	22			$\frac{6}{7}$		$-\frac{20}{7}$
22	22	1		$-\frac{4}{7}$		$\frac{8}{7}$

$$|L_a - L_b| \leq l_a + l_b + 1; \quad |l_a - l_b| \leq L_a + L_b + 1.$$

5. Formeln für die Wahrscheinlichkeitsverhältnisse in Spezialfällen.

Rechnungen wurden ausgeführt für den Doppelsprung 2p,4s → 1s,3s bei Natrium (11) und für die Doppelsprünge 2p,4s → 1s,3s und 2p,3d → 1s,3s bei Kupfer (29), also am Anfang und Ende der Reihe von Elementen, für die $K\alpha_{3,4}$ beobachtet worden ist.

Hierbei müssen wir zunächst Ausdrücke finden für die Koordinatenmatrixelemente für alle Übergänge zwischen gleichen Anfangs- und Endkonfigurationen (aber verschiedenen J- und $\mathcal{M}_j$-Werten) durch Einsetzen der Entwicklungen (20) und (22) in (24). Die Übergangswahrscheinlichkeit für den betrachteten Doppelsprung ergibt sich sodann durch Summierung der Absolutquadrate dieser Matrixelemente. Um die Rechenarbeit etwas einzuschränken kann man von den von Born und Jordan angegebenen Formeln (loc. cit. § 29, Gl.(12) und (13); § 31, Gl.(11)) Gebrauch machen. Sind a und b bestimmt durch die folgenden Matrixelemente für einen einzigen Übergang $J, \mathcal{M}_j \rightarrow J', \mathcal{M}_j'$:

$$
\begin{aligned}
\{\xi + j\eta\}^{(J,J)}(\mathcal{M}_j+1, \mathcal{M}_j) &= \sqrt{(J+\mathcal{M}_j+1)(J-\mathcal{M}_j)}\cdot a^{(J,J)} \\
\}^{(J,J)}(\mathcal{M}_j, \mathcal{M}_j) &= \mathcal{M}_j\, a^{(J,J)} \\
\{\xi + j\eta\}^{(J,J-1)}(\mathcal{M}_j+1, \mathcal{M}_j) &= \sqrt{(J+\mathcal{M}_j+1)(J+\mathcal{M}_j)}\cdot b^{(J,J-1)} \\
\{\xi + j\eta\}^{(J-1,J)}(\mathcal{M}_j+1, \mathcal{M}_j) &= -\sqrt{(J-\mathcal{M}_j-1)(J-\mathcal{M}_j)}\cdot b^{+(J-1,J)} \\
\}^{(J,J-1)}(\mathcal{M}_j, \mathcal{M}_j) &= -\sqrt{J^2-\mathcal{M}_j^2}\cdot b^{(J,J-1)} \\
\}^{(J-1,J)}(\mathcal{M}_j, \mathcal{M}_j) &= -\sqrt{J^2-\mathcal{M}_j^2}\cdot b^{+(J-1,J)}
\end{aligned}
\tag{33}
$$

so ist die Gesamtwahrscheinlichkeit des Überganges $J \rightarrow J'$ (summiert über alle $\mathcal{M}_j$-Werte) gegeben durch $|\mathfrak{P}^{(J,J')}|^2$:

$$
\begin{aligned}
|\mathfrak{P}^{J,J}|^2 &= (2J+1)\cdot J\cdot(J+1)\,|a^{(J,J)}|^2 \\
|\mathfrak{P}^{J,J-1}|^2 &= (2J+1)\cdot J\cdot(2J-1)\,|b^{(J,J-1)}|^2 \\
|\mathfrak{P}^{J,J+1}|^2 &= (2J+1)(J+1)(2J+3)\,|b^{(J,J+1)}|^2
\end{aligned}
\tag{34}
$$

A. Übergang 2p.4s → 1s.3s.

Setzen wir in diesem Falle unsere Eigenfunktionen nullter Näherung in unser Rechenschema (Gl.(20) bis (24)) ein, so erhalten wir für die Gesamtübergangswahrscheinlichkeit aller Übergänge nach $(10\tfrac{1}{2})(30\tfrac{1}{2})$ J = 1 die Grösse

$$3\,|C^-|^2 = 3\,\Big|\int F_3^- r R_{10} r\,dr - \int F_1^- r R_{30} r\,dr - \int F_2^- r R_{40}\, r\,dr + \int F_4^- r R_{11} r\,dr\Big|^2 \tag{35}$$

in welcher die Funktionen F_n^- durch folgende vier Differentialgleichungen bestimmt sind:

$$\left\{\tfrac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r^2} + E_{21} + E_{40} - E_{30} - V(r)\right\} F_3^-$$

(36a)

$$= r R_{21} \int_0^\infty R_{30}\left\{\left[\tfrac{1}{r}\right] - v_1(r_1)\right\} R_{40}\, r_1^2 dr_1 - \tfrac{1}{3} r R_{40} \int_0^\infty R_{30} \left[\tfrac{x}{r}\right] R_{21}\, r_1^2 dr_1.$$

$$\left\{\tfrac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r^2} + E_{21} + E_{40} - E_{10} - V(r)\right\} F_1^-$$

(36b)

$$= r R_{21} \int_0^\infty R_{10}\left\{\left[\tfrac{1}{r}\right] - v_1(r_1)\right\} R_{40}\, r_1^2 dr_1 - \tfrac{1}{3} r R_{40} \int_0^\infty R_{10} \left[\tfrac{x}{r}\right] R_{21}\, r_1^2 dr_1.$$

$$\left\{\tfrac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r^2} + E_{10} + E_{30} - E_{21} - V(r)\right\} F_2^-$$

(36c)

$$= \tfrac{1}{3}\left\{r R_{10} \int_0^\infty R_{21} \left[\tfrac{x}{r}\right] R_{30}\, r_1^2 dr_1 - r R_{30} \int_0^\infty R_{21} \left[\tfrac{x}{r}\right] R_{10}\, r_1^2 dr_1\right\}.$$

$$\left\{\tfrac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} + E_{10} + E_{30} - E_{40} - V(r)\right\} F_4^-$$

(36d)

$$= r R_{10} \int_0^\infty R_{40}\left(\left[\tfrac{1}{r}\right] - v_1(r_1)\right) R_{30}\, r_1^2 dr_1 - r R_{30} \int_0^\infty R_{40}\left(\left[\tfrac{1}{r}\right] - v_1(r_1)\right) R_{10}\, r_1^2 dr_1.$$

Die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten für die entsprechenden Einfachsprünge $2p,4s \longrightarrow 1s,4s$ mit dem Endzustand $(10\tfrac{1}{2})(40\tfrac{1}{2})$ $J = 1$, in gleicher Weise normiert, ist:

(37)
$$3\,|B|^2 = 3\left|\int R_{10} \cdot r \cdot R_{21}\, r^2 dr\right|^2$$

Für die übrigen Übergänge $2p,4s \longrightarrow 1s,3s$, d.h. diejenigen, deren Endzustand $(10\tfrac{1}{2})(30\tfrac{1}{2})$ $J = 0$ ist, erhalten wir dagegen die Übergangswahrscheinlichkeit

(38)
$$|C^+|^2 = \left|\int F_3^+ \cdot r \cdot R_{10}\, r dr + \int F_1^+ r R_{30}\, r dr + \int F_2^+ r R_{40}\, r dr + \int F_4^+ r R_{10}\, r dr\right|^2.$$

wobei die F_n^+ aus vier weiteren Differentialgleichungen zu erhalten sind:

$$\left\{\tfrac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r^2} + E_{21} + E_{40} - E_{30} - V(r)\right\} F_3^+$$

(39a)

$$= r R_{21} \int_0^\infty R_{30}\left\{\left[\tfrac{1}{r}\right] - v_1(r_1)\right\} R_{40}\, r_1^2 dr_1 + \tfrac{1}{3} r R_{40} \int_0^\infty R_{30} \left[\tfrac{x}{r}\right] R_{21}\, r_1^2 dr_1.$$

$$\left\{\tfrac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{1}{r^2} + E_{21} + E_{40} - E_{10} - V(r)\right\} F_1^+$$

(39b)

$$= r R_{21} \int_0^\infty R_{10}\left\{\left[\tfrac{1}{r}\right] - v_1(r_1)\right\} R_{40}\, r_1^2 dr_1 + \tfrac{1}{3} r R_{40} \int_0^\infty R_{10} \left[\tfrac{x}{r}\right] R_{21}\, r_1^2 dr_1.$$

$$\left\{\tfrac{1}{2}\tfrac{d^2}{dr^2} - \tfrac{1}{r^2} + E_{10} + E_{30} - E_{21} - V(r)\right\} F_2^+$$

(39c)

$$= \tfrac{1}{3}\left\{ r R_{10} \int_0^\infty R_{21} \tfrac{x}{[r]} R_{30}\, r_1^2 dr_1 \;+\; r R_{30} \int_0^\infty R_{21} \tfrac{x}{[r]} R_{10}\, r_1^2 dr_1^2 \right\}.$$

$$\left\{\tfrac{1}{2}\tfrac{d^2}{dr^2} + E_{10} + E_{30} - E_{40} - V(r)\right\} F_4^+$$

(39d)

$$= r R_{10} \int_0^\infty R_{40} \left(\tfrac{1}{[r]} - v_1(r_1)\right) R_{30}\, r_1^2 dr_1 \;+\; r R_{30} \int_0^\infty R_{40} \left(\tfrac{1}{[r]} - v_1(r_1)\right) R_{10}\, r_1^2 dr_1 .$$

Die Übergangswahrscheinlichkeit für die entsprechenden Einelektronensprünge (nach dem Endniveau $(10\tfrac{1}{2})(40\tfrac{1}{2})$ J = 0) ist hier einfach $|B|^2$. Betrachten wir die Übergänge $(21\tfrac{1}{2})(40\tfrac{1}{2}) \rightarrow (10\tfrac{1}{2})(30\tfrac{1}{2})$ und $(21\tfrac{1}{2})(40\tfrac{1}{2}) \rightarrow (10\tfrac{1}{2})(30\tfrac{1}{2})$ -- also die den Hauptlinien $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ als Satelliten zugeordneten Doppelsprünge -- einzeln, so finden wir dasselbe Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten für Doppel- und Einfachsprünge in beiden Fällen. Es ist dies:

(40)
$$W_2 = \frac{3|C^-|^2 + |C^+|^2}{|B|^2}$$

B. Übergang 2p,3d → 1s,3s.

Die Rechnungen gestalten sich hier ganz ähnlich wie in dem eben betrachteten Fall. Wir definieren:

(41) $$C^- = \int F_{30}^- r R_{10} r dr - \int F_1^- r R_{30} r dr + \tfrac{1}{\sqrt{5}} \int F_2^- r R_{32} r dr - \tfrac{1}{\sqrt{5}} \int F_{32}^- r R_{21} r dr.$$

(42) $$C^+ = \int F_{30}^+ r R_{10} r dr + \int F_1^+ r R_{30} r dr + \tfrac{1}{\sqrt{5}} \int F_2^+ r R_{32} r dr + \tfrac{1}{\sqrt{5}} \int F_{32}^+ r R_{21} r dr.$$

(43) $$B = \int R_{10}\, r\, R_{21}\, r^2 dr.$$

wobei die Funktionen F_n aus den folgenden Differentialgleichungen zu berechnen sind:

$$\left\{\tfrac{1}{2}\tfrac{d^2}{dr^2} - \tfrac{1}{r^2} + E_{21} + E_{32} - E_{30} - V(r)\right\} F_{30}^-$$

(44a)

$$= \tfrac{1}{3\sqrt{5}}\, r R_{32} \int R_{30} \tfrac{x}{[r]} R_{21}\, r_1^2 dr_1 \;-\; \tfrac{1}{5\sqrt{5}}\, r R_{21} \int R_{30} \tfrac{x^2}{[r]} R_{32}\, r_1^2 dr_1 .$$

$$\left\{\tfrac{1}{2}\tfrac{d^2}{dr^2} - \tfrac{1}{r^2} + E_{21} + E_{32} - E_{10} - V(r)\right\} F_1^-$$

(44b)

$$= \tfrac{1}{3\sqrt{5}}\, r R_{32} \int R_{10} \tfrac{x}{[r]} R_{21}\, r_1^2 dr_1 \;-\; \tfrac{1}{5\sqrt{5}}\, r R_{21} \int R_{10} \tfrac{x^2}{[r]} R_{32}\, r_1^2 dr_1 .$$

$$\left\{\tfrac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \tfrac{1}{r^2} + E_{10} + E_{30} - E_{21} - V(r)\right\} F_2^-$$

(44c)

$$= \tfrac{1}{3}\left\{r R_{10} \int R_{21} \tfrac{x}{[r]} R_{30} r_1^2 dr_1 - r R_{30} \int R_{21} \tfrac{x}{[r]} R_{10} r_1^2 dr_1\right\}.$$

$$\left\{\tfrac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \tfrac{3}{r^2} + E_{10} + E_{30} - E_{32} - V(r)\right\} F_{32}^-$$

(44d)

$$= \tfrac{1}{5}\left\{r R_{10} \int R_{32} \tfrac{x^2}{[r]} R_{30} r_1^2 dr_1 - r R_{30} \int R_{32} \tfrac{x^2}{[r]} R_{10} r_1^2 dr_1\right\}.$$

$$\left\{\tfrac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \tfrac{1}{r^2} + E_{21} + E_{32} - E_{30} - V(r)\right\} F_{30}^+$$

(45a)

$$= -\tfrac{1}{3\sqrt{5}} r R_{32} \int R_{30} \tfrac{x}{[r]} R_{21} r_1^2 dr_1 - \tfrac{1}{5\sqrt{5}} r R_{21} \int R_{30} \tfrac{x^2}{[r]} R_{32} r_1^2 dr_1.$$

$$\left\{\tfrac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \tfrac{1}{r^2} + E_{21} + E_{32} - E_{10} - V(r)\right\} F_1^+$$

(45b)

$$= -\tfrac{1}{3\sqrt{5}} r R_{32} \int R_{10} \tfrac{x}{[r]} R_{21} r_1^2 dr_1 - \tfrac{1}{5\sqrt{5}} r R_{21} \int R_{10} \tfrac{x^2}{[r]} R_{32} r_1^2 dr_1.$$

$$\left\{\tfrac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \tfrac{1}{r^2} + E_{10} + E_{30} - E_{21} - V(r)\right\} F_2^+$$

(45c)

$$= -\tfrac{1}{3}\left\{r R_{10} \int R_{21} \tfrac{x}{[r]} R_{30} r_1^2 dr + r R_{30} \int R_{21} \tfrac{x}{[r]} R_{10} r_1^2 dr\right\}.$$

$$\left\{\tfrac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \tfrac{3}{r^2} + E_{10} + E_{30} - E_{32} - V(r)\right\} F_{32}^+$$

(45d)

$$= -\tfrac{1}{5}\left\{r R_{10} \int R_{32} \tfrac{x^2}{[r]} R_{30} r_1^2 dr_1 + r R_{30} \int R_{32} \tfrac{x^2}{[r]} R_{10} r_1^2 dr_1\right\}$$

Für die Übergangswahrscheinlichkeitsverhältnisse erhalten wir dann, indem wir den Doppelsprung in den Zähler, den entsprechenden Einfachsprung in den Nenner einsetzen:

(46)

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{(21\tfrac{3}{2})(32\tfrac{5}{2}) \to (10\tfrac{1}{2})(30\tfrac{1}{2})}{(21\tfrac{3}{2})(32\tfrac{5}{2}) \to (10\tfrac{1}{2})(32\tfrac{5}{2})} = \dfrac{10|C^-|^2 + 6|C^+|^2}{8|B|^2} \\ \dfrac{(21\tfrac{3}{2})(32\tfrac{3}{2}) \to (10\tfrac{1}{2})(30\tfrac{1}{2})}{(21\tfrac{3}{2})(32\tfrac{3}{2}) \to (10\tfrac{1}{2})(32\tfrac{3}{2})} = \dfrac{10|C^-|^2 + \frac{2}{3}|C^+|^2}{\frac{16}{3}|B|^2} \end{array}\right\} \quad \frac{20|C^-|^2 + \frac{20}{3}|C^+|^2}{\frac{40}{3}|B|^2}$$

und

(47)

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{(21\tfrac{1}{2})(32\tfrac{5}{2}) \to (10\tfrac{1}{2})(30\tfrac{1}{2})}{(21\tfrac{1}{2})(32\tfrac{5}{2}) \to (10\tfrac{1}{2})(32\tfrac{5}{2})} = \dfrac{8|C^-|^2}{\frac{12}{3}|B|^2} \\ \dfrac{(21\tfrac{1}{2})(32\tfrac{3}{2}) \to (10\tfrac{1}{2})(30\tfrac{1}{2})}{(21\tfrac{1}{2})(32\tfrac{3}{2}) \to (10\tfrac{1}{2})(32\tfrac{3}{2})} = \dfrac{2|C^-|^2 + \frac{10}{3}|C^+|^2}{\frac{8}{3}|B|^2} \end{array}\right\} \quad \frac{10|C^-|^2 + \frac{10}{3}|C^+|^2}{\frac{20}{3}|B|^2}$$

Wir sehen also, dass auch in diesem Falle die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten für die Doppelsprünge, die den beiden Hauptlinien $K\alpha_1$ $((21\tfrac{1}{2})\longrightarrow(10\tfrac{1}{2}))$ und $K\alpha_2$ $((21\tfrac{1}{2})\longrightarrow(10\tfrac{1}{2}))$ zuzuordnen sind, die gleichen sind.

6. Ausführung der Rechnungen.

A. Berechnung der Radialteile R_{nl} der Einelektroneneigenfunktionen.

Wie wir bereits angegeben haben, erfüllt R_{nl} die Differentialgleichung

$$\left\{\tfrac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + E_{nl} - V(r)\right\}(rR_{nl}) = 0 \tag{14}$$

Hier ist das Potential V(r) gleich der Summe von $V_0(r)$, dem Potential des Atomrumpfes (Kern + alle nicht am Sprung beteiligten Elektronen), und $v_1(r)$, demjenigen einer Zusatzverteilung von einer Elektronenladung, die so zu wählen ist, dass sie den Einfluss eines jeden der springenden Elektronen auf das andere möglichst gut wiedergibt.

V_0 wurde unter der Annahme berechnet, dass die Ladungsverteilung (nach Slater [27]) im Atomrumpf durch

$$\sum \frac{1}{\Pi(2n^*)}\left(\frac{Z-\sigma_n}{n^*}\right)^{2n^*+1} r^{2n^*} e^{-2\frac{Z-\sigma_n}{n^*}r}\, dr \tag{48}$$

gegeben ist. Die Summe ist über die Rumpfelektronen zu erstrecken. n^* ist die Slater'sche effektive Quantenzahl (siehe S. 9), Π die Gauss'sche Gammafunktion und σ_n eine semiempirische Abschirmungskonstante, die Slater in folgender Weise berechnet: Die einzelnen Elektronen werden in Schalen eingeteilt; diese sind 1s; 2s,p; 3s,p; 3d; 4s,p; 4d; 4f; u.s.w. Zur Abschirmungskonstante für ein bestimmtes Elektron steuern nur die Elektronen von Schalen links von der betrachteten und diejenigen von dieser selbst bei. Die Elektronen derselben Schale liefern jedes einen Beitrag 0,35 (in der 1s-Schale jedoch nur 0,30). Ist das betrachtete Elektron ein s- oder p-Elektron, so liefern alle Elektronen mit um 1 geringerer Hauptquantenzahl je 0,85 hinzu, alle noch weiter links liegenden 1,00. Ist es aber ein d, f, g, . . Elektron, so steuert jedes Elektron einer zur linken liegenden Schale 1,00 hinzu. Bei der Berechnung der Abschirmungskonstanten müssen selbstverständlich die am Sprung beteiligten Elektronen mitberücksichtigt werden. Wie die Figur 4 zeigt, stimmt bei Na^+ diese Slater'sche Verteilung besonders für kleine Werte von r mit der von Hartree [34]) berechneten gut überein. Ihre Verwendung zur Berechnung des Potentials schien daher angemessen.

Um einen Ansatz für die Zusatzverteilung zu machen, brauchen wir blos zu erinnern, dass sich ein Elektron stets in einem "äusseren" Zustand, 3s, 3d oder 4s, befindet, das andere in einem "inneren", 1s oder 2p. Wir erhalten also angenähert die gemittelte Wirkung des einen Elektrons auf das andere, wenn wir eine zwischen den Hauptmaximis der 2p- und 3s-Eigenfunktionen gelegene Einheitsladungsschale der Ladungsverteilung des Atomrumpfes hinzufügen. Dies wurde im Falle von Natrium getan. Bei Kupfer wurde stattdessen die Zusatzverteilung so adjustiert, dass sowohl für den Anfangszustand 2p,4s und den Endzustand 1s,3s das Diagonalmatrixelement

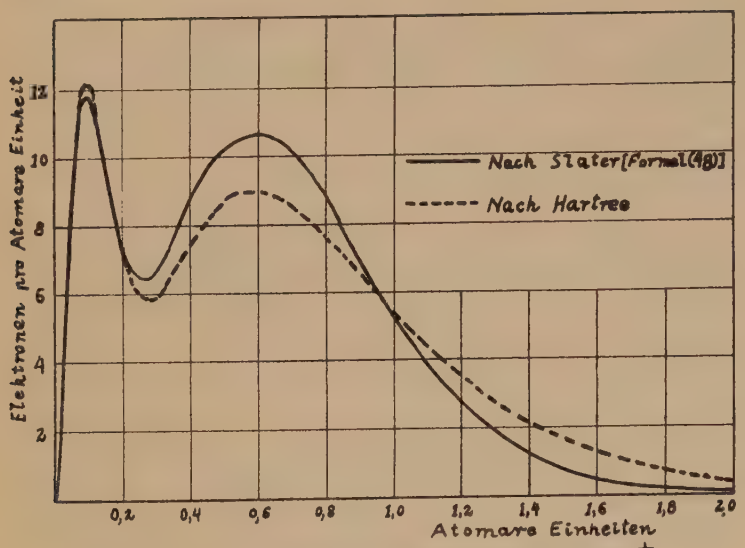

Fig. 4. Ladungsverteilung in Na^+.

der Störung $1/r_{12} - v_1(r_1) - v_1(r_2)$ nahezu zum Verschwinden gebracht wurde.

Die Eigenfunktionen wurden sodann durch numerische Integration der Gl.(14) nach dem von Hartree [29] angegebenen Verfahren bestimmt, indem die Energieparameter verschoben wurden, bis den Randbedingungen sowohl für $r = 0$ wie auch für $r = \infty$ Genüge geleistet war. Die verwandten Potentiale und so berechneten normierten Eigenfunktionen sind in Tabelle VII und VIII wiedergegeben. Es ist hierbei:

$$V(r) = -Z_p/r, \qquad v_1(r) = -Z_p^1/r .$$

B. Lösung der Differentialgleichungen für die Entwicklungskoeffienten F_n. Die Gleichungen (36a-d), (39a-d), (44a-d) und (45a-d) sind sämtlich von der Form

$$\frac{d^2F}{dr^2} + \left(2E - \frac{l(l+1)}{r^2} - 2V\right)F = 2A \tag{49}$$

Für ihre Behandlung unterscheiden wir zwei Fälle.

1. Fall. Der Energieparameter E ist negativ und kein Eigenwert; In diesem Falle ist die erwünschte, den Randbedingungen genügende, Lösung

$$F = -w\int_r^\infty 2Au\,dz - u\int_0^r 2Aw\,dz \tag{50}$$

$$\text{mit} \qquad u\cdot w' - w\cdot u' = 1 . \tag{51}$$

w ist hier die für $r = 0$, u die für $r = \infty$ verschwindende Lösung der reduzierten Gleichung

$$\frac{d^2w}{dr^2} + \left(2E - \frac{l(l+1)}{r^2} - 2V\right)w = 0 \tag{52}$$

Wir erhalten zunächst w durch eine numerische Integration der Gleichungen für ξ und w,

$$\frac{w'}{w} = \frac{l+1}{r} - \xi, \qquad \xi' = \xi^2 - 2\left(\frac{l+1}{r}\xi + V(r)\right) + 2E . \tag{53}$$

$$w'' = \left(2V + \frac{l(l+1)}{r^2} - 2E\right)w.$$

von Null nach auswärts und ferner $\eta = -u'/u$ durch Integration der Gleichung

Tabelle VII. Potential und normierte Eigenfunktionen für Natrium.

r	Z_p	Z_p^1	rR_{10}	rR_{21}	rR_{30}	rR_{40}	rR_{32}
		$-E_{n1}=$	39,98	1,47	0,488	0,217	0,222
0,00	11,00	0,00	0,000	0,00000	0,0000	0,0000	0,00000000
0,01	10,74	-0,01	0,629	0,00404	0,0414	0,0224	0,00000044
0,02	10,49	-0,01	1,126	0,01532	0,0740	0,0400	0,00000341
0,03	10,25	-0,02	1,515	0,03262	0,0987	0,0534	0,0000111
0,04	10,02	-0,03	1,812	0,0549	0,1166	0,0632	0,0000254
0,05	9,80	-0,03	2,033	0,0814	0,1287	0,0698	0,0000526
0,06	9,59	-0,04	2,190	0,1114	0,1336	0,0723	0,0000801
0,07	9,38	-0,05	2,290	0,1440	0,1366	0,0740	0,0001231
0,08	9,18	-0,05	2,353	0,1784	0,1377	0,0745	0,0001779
0,09	8,99	-0,06	2,380	0,2147	0,1336	0,0723	0,000245
0,10	8,81	-0,07	2,375	0,252	0,1269	0,0686	0,000325
0,12	8,46	-0,08	2,303	0,328	0,1070	0,0578	0,000528
0,14	8,13	-0,10	2,173	0,404	0,0811	0,0438	0,000790
0,16	7,82	-0,11	2,010	0,479	0,0514	0,0278	0,001112
0,18	7,52	-0,12	1,832	0,550	0,0199	0,0105	0,001495
0,20	7,23	-0,14	1,650	0,618	-0,0125	-0,0070	0,001938
0,24	6,69	-0,16	1,305	0,738	-0,0755	-0,0411	0,003004
0,28	6,19	-0,19	1,004	0,836	-0,1321	-0,0717	0,004305
0,32	5,73	-0,22	0,759	0,915	-0,1798	-0,0975	0,00583
0,36	5,30	-0,24	0,566	0,972	-0,2172	-0,1179	0,00758
0,40	4,91	-0,27	0,417	1,014	-0,2449	-0,1326	0,00953
0,5	4,10	-0,34	0,1890	1,056	-0,2760	-0,1481	0,01529
0,6	3,49	-0,41	0,0832	1,040	-0,2660	-0,1405	0,02229
0,7	3,05	-0,48	0,0360	0,990	-0,2273	-0,1176	0,03048
0,8	2,74	-0,54	0,01537	0,925	-0,1710	-0,0848	0,03987
0,9	2,52	-0,61	0,00653	0,851	-0,1043	-0,0461	0,0505
1,0	2,35	-0,68	0,00276	0,775	-0,0329	-0,0053	0,0622
1,2	2,14	-0,80	0,00049	0,631	0,1107	0,0757	0,0888
1,4	2,04	-0,92	0,00008	0,505	0,2447	0,1480	0,1193
1,6	2,01	-0,98	0,00001	0,398	0,3600	0,2060	0,1526
1,8	2,00	-1,00		0,314	0,4533	0,2475	0,1876
2,0	2,00	-1,00		0,2447	0,525	0,2710	0,2229
2,2	2,00	-1,00		0,1899	0,574	0,2780	0,2577
2,4	2,00	-1,00		0,1463	0,605	0,2700	0,2913
2,6	2,00	-1,00		0,1120	0,618	0,2484	0,3227
2,8	2,00	-1,00		0,0856	0,618	0,2159	0,3518
3,0	2,00	-1,00		0,0650	0,607	0,1747	0,3777
3,5	2,00	-1,00		0,0322	0,544	0,0494	0,427
4,0	2,00	-1,00		0,01565	0,4575	-0,0850	0,455
4,5	2,00	-1,00		0,00755	0,3685	-0,2086	0,462
5,0	2,00	-1,00		0,00354	0,2875	-0,3088	0,453
5,5	2,00	-1,00		0,00166	0,2190	-0,3820	0,430
6,0	2,00	-1,00		0,00078	0,1640	-0,4280	0,398
6,5	2,00	-1,00		0,00036	0,1172	-0,4500	0,364
7,0	2,00	-1,00		0,00017	0,0843	-0,4524	0,3267
7,5	2,00	-1,00		0,00008	0,0597	-0,4395	0,2869
8,0	2,00	-1,00		0,00004	0,0422	-0,4168	0,2488
8,5	2,00	-1,00		0,00002	0,0296	-0,3872	0,2153
9,0	2,00	-1,00		0,00001	0,0204	-0,3546	0,1829
9,5	2,00	-1,00			0,0140	-0,3220	0,1545
10,0	2,00	-1,00			0,0095	-0,2908	0,1283
11,0	2,00	-1,00			0,0043	-0,188	0,0880

Tabelle VIII. Potential und normierte Eigenfunktionen für Kupfer.

r	Z_p	$-Z_p^1$	rR_{10}	rR_{21}	rR_{30}	rR_{40}	rR_{32}
			-En1=331,8	39,89	6,573	0,857	2,800
0,000	28,930	0,070	0,0000	0,00000	0,0000	0,0000	0,00000000
0,002	28,734	0,069	0,5606	0,00289	0,0762	0,0248	0,00000318
0,004	28,536	0,068	1,0582	0,01122	0,1436	0,0468	0,00002489
0,006	28,343	0,067	1,4982	0,02453	0,2028	0,0661	0,0000827
0,008	28,150	0,066	1,8855	0,04238	0,2544	0,0829	0,0001923
0,010	27,959	0,065	2,2248	0,06435	0,2988	0,0974	0,0003686
0,015	27,491	0,063	2,8893	0,1348	0,3816	0,1244	0,001186
0,020	27,039	0,060	3,3358	0,2232	0,4296	0,1399	0,002684
0,025	26,602	0,058	3,6118	0,3249	0,4486	0,1460	0,005004
0,030	26,180	0,056	3,7554	0,4360	0,4438	0,1443	0,008256
0,04	25,375	0,052	3,7622	0,6737	0,3802	0,1253	0,01786
0,05	24,616	0,047	3,5357	0,9162	0,2684	0,0865	0,03189
0,06	23,895	0,043	3,1915	1,1493	0,1300	0,0409	0,05043
0,07	23,207	0,038	2,8025	1,3644	-0,0190	-0,0079	0,07338
0,08	22,548	0,034	2,4121	1,5558	-0,1667	-0,0563	0,10048
0,09	21,919	0,029	2,0448	1,7205	-0,3056	-0,1016	0,13139
0,10	21,317	0,024	1,7133	1,8568	-0,4303	-0,1420	0,16571
0,12	20,195	0,015	1,1703	2,0522	-0,6245	-0,2043	0,2428
0,14	19,179	0,006	0,7788	2,1502	-0,7395	-0,2397	0,3282
0,16	18,265	-0,003	0,5087	2,1690	-0,7779	-0,2494	0,4186
0,18	17,437	-0,009	0,3277	2,1265	-0,7500	-0,2365	0,5110
0,20	16,682	-0,010	0,20888	2,0395	-0,6677	-0,2056	0,6029
0,24	15,348	0,002	0,08282	1,7920	-0,3916	-0,1070	0,7769
0,28	14,190	0,024	0,03210	1,4924	-0,0436	0,0132	0,9288
0,32	13,162	0,048	0,01224	1,2066	0,3128	0,1316	1,0525
0,36	12,233	0,071	0,00461	0,9492	0,6366	0,2336	1,1460
0,40	11,384	0,094	0,00172	0,7323	0,9050	0,3111	1,2102
0,5	9,562	0,152	0,00050	0,3605	1,2962	0,3847	1,2616
0,6	8,105	0,211	0,00014	0,16767	1,3737	0,3210	1,2035
0,7	6,944	0,269	0,00004	0,07525	1,2776	0,1785	1,0871
0,8	6,014	0,327	0,00001	0,03300	1,1020	0,0014	0,9475
0,9	5,267	0,385		0,01424	0,9002	-0,1752	0,8065
1,0	4,663	0,443		0,00608	0,7117	-0,3353	0,6752
1,2	3,787	0,559		0,00108	0,4158	-0,5756	0,4588
1,4	3,218	0,673		0,00019	0,22997	-0,7153	0,3044
1,6	2,841	0,781		0,00003	0,12324	-0,7748	0,1994
1,8	2,581	0,878		0,00001	0,06479	-0,7777	0,12965
2,0	2,407	0,947			0,03356	-0,7444	0,08396
2,2	2,299	0,981			0,01724	-0,6901	0,05426
2,4	2,231	0,993			0,00879	-0,6253	0,03501
2,6	2,181	0,999			0,00446	-0,5564	0,02256
2,8	2,144	1,000			0,00226	-0,4883	0,01452
3,0	2,115	1,000			0,00114	-0,4236	0,00934
3,5	2,058	1,000			0,00020	-0,2857	0,00308
4,0	2,029	1,000			0,00004	-0,1850	0,00101
4,5	2,014	1,000			0,00001	-0,11619	0,00033
5,0	2,006	1,000				-0,07167	0,00011
5,5	2,002	1,000				-0,04339	0,00004
6,0	2,000	1,000				-0,02590	0,00001
6,5	2,000	1,000				-0,01528	
7,0	2,000	1,000				-0,00891	
7,5	2,000	1,000				-0,00516	

(54) $$\eta' = \eta^2 - 2V + 2E - \frac{l(l+1)}{r^2}$$

von ∞ einwärts. Infolge der Gl.(51) ist sodann

(55) $$u = \frac{1}{w' + w\eta} = \frac{1}{w\left(\frac{l+1}{r} - \xi + \eta\right)}$$

und es kann F nach (50) durch Quadratur bestimmt werden.

Zuweilen ist es bequemer die unreduzierte Gleichung (49) von Null aus numerisch zu integrieren und sodann w mit einem solchen Faktor multipliziert zu addieren, dass das Resultat -- eben die Funktion F -- für grosse Werte von r verschwindet.

2. Fall. Der Energieparameter E ist positiv, also ein Eigenwert. w sei, wie vorhin, eine Lösung der reduzierten Gleichung, welche $w(0) = 0$ genügt, und die ferner so normiert ist, dass

$$\lim_{r\to\infty} w = \cos(kr - \alpha)$$

ist, wo $k = 2E$ und α irgendeine Konstante ist. u sei eine zweite Lösung der reduzierten Gleichung (52), welche

$$\lim_{r\to\infty} u = \sin(kr - \alpha)$$

erfüllt. Es ist dann $u\cdot w' - u'\cdot w = -k$ und wir können die gewünschte Lösung schreiben:

(56) $$F = \frac{1}{k}\left\{u\int_0^r 2Aw\,dz + w\int_r^\infty 2Au\,dz\right\} + c_1 w$$

Nun entspricht die Existenz von Gliedern mit $E > 0$ in der Entwicklung der Eigenfunktionen der Möglichkeit von strahlungslosen Übergängen eines doppelt angeregten Atoms in einen Zustand, in welchem ein Elektron in die K-Schale fällt und das andere mit der Energiebilanz $E_{nl} + E_{NL} - E_{10}$ aus dem Atomverband herausgeschleudert wird. Die Lösung der stationären Wellengleichung muss also ausser der Dichteverteilung im Atom einen forteilenden Elektronenstrom darstellen (vgl. Wentzel 35)). Die Konstante c_1 muss daher so bestimmt werden, dass die Lösung für grosse r eine weggehende Kugelwelle darstellt:

(57) $$\lim_{r\to\infty} F = \text{konst}\cdot e^{ikr}$$

Da aber A exponentiell abklingt, ist

$$\lim_{r\to\infty} F = \frac{u}{k}\int_0^\infty 2Aw\,dz + c_1 w = \sin(kr-\alpha)\cdot\frac{1}{k}\int_0^\infty 2Aw\,dz + c_1\cos(kr-\alpha).$$

Wir müssen also setzen:

$$c_1 = -\frac{i}{k}\int_0^\infty 2Aw\,dz,$$

so dass

(57a) $$\lim_{r\to\infty} F = -\frac{i}{k}\int_0^\infty 2Awdz \cdot e^{ikr}$$

Um den vom Atom pro Zeiteinheit weggehenden Strom zu berechnen, müssen wir das Absolutquadrat dieser Grösse -- also die Ladung pro Längeneinheit -- mit der Geschwindigkeit k multiplizieren und finden

(58) $$\text{Strom } z_E = \frac{1}{k}\left|\int_0^\infty 2Awdz\right|^2$$

Um dies mit Wentzels Resultat (loc.cit. Gl.(9)) vergleichen zu können, müssen wir noch berücksichtigen, dass sein Matrixelement von V statt unseres w die Funktion

$R_{E'} = \sqrt{\frac{2}{\pi k}}\, w$ enthält, so dass sein $V_{n\,l\,m\;N\,L\,M}^{n'l'm'E'L'M'} = \sqrt{\frac{2}{\pi k}}\int_0^\infty Awdz$

Wir erhalten so in atomaren Einheiten:

$$z_E = 2\pi\left|V_{n\,l\,m\;N\,L\,M}^{n'l'm'E'L'M'}\right|^2$$

welches mit Wentzels Resultat übereinstimmt. Die Summe über die Indizes von V muss im Falle der Existenz mehrerer Resonanzstellen im kontinuierlichen Spektrum bzw. Entartung des doppelt angeregten Atomzustandes gebildet werden.

Da die numerische Berechnung von F in dem zuletzt betrachteten Falle wegen der schnell oszillierenden Natur von w und u sehr schwierig ist, wurde die Berechnung des entsprechenden Gliedes des Matrixelements nur in einem Falle (F_1^- bei Kupfer, 2p,4s→1s,3s) durchgeführt. Der so gefundene Beitrag zur Amplitude ist, wie im folgenden Paragraphen zu sehen ist, sehr klein. Da sowohl der Energieparameter wie auch die Störungsgrösse A sich in den übrigen Fällen ganz ähnlich verhalten, kann man ohne weiteres annehmen, dass dort der Beitrag entsprechend gering ist.

7. Ergebnisse.

Die Rechnungen für Natrium und Kupfer ergeben folgende Zahlenwerte:

Natrium, 2p,4s ⟶ 1s,3s .

$$C^- = \int F_3^- r R_{10} r dr - \int F_1^- r R_{30} r dr - \int F_2^- r R_{40} r dr + \int F_4^- r R_{21} r dr$$
$$= 0{,}00200 \qquad -0{,}000063 \qquad -0{,}00805 \qquad = -0{,}00612$$

$$C^+ = \int F_3^+ r R_{10} r dr + \int F_1^+ r R_{30} r dr + \int F_2^+ r R_{40} r dr + \int F_4^+ r R_{21} r dr$$
$$= 0{,}00333 \qquad -0{,}000086 \qquad -0{,}01096 \qquad = -0{,}00772$$

$$B = \int R_{10}\, r\, R_{21}\, r dr = 0{,}0859$$

$$|C^-|^2 = 0{,}0000375; \quad |C^+|^2 = 0{,}0000596; \quad |B|^2 = 0{,}00738.$$

Intensitätsverhältnis W_2 =

$$\frac{(21\tfrac{3}{2})(40\tfrac{1}{2}) \to (10\tfrac{1}{2})(30\tfrac{1}{2})}{(21\tfrac{3}{2})(40\tfrac{1}{2}) \to (10\tfrac{1}{2})(40\tfrac{1}{2})} = \frac{(21\tfrac{1}{2})(40\tfrac{1}{2}) \to (10\tfrac{1}{2})(30\tfrac{1}{2})}{(21\tfrac{1}{2})(40\tfrac{1}{2}) \to (10\tfrac{1}{2})(40\tfrac{1}{2})} = \frac{3|C^-|^2+|C^+|^2}{4|B|^2} = 0{,}00583 = \underline{\underline{1:172}}\ .$$

Kupfer, 2p,4s ⟶ 1s,3s .

$$C^- = \int F_3^- r R_{10}\, r dr - \int F_1^- r R_{30}\, r dr - \int F_2^- r R_{40}\, r dr + \int F_4^- r R_{21}\, r dr$$
$$= 0{,}001466 \quad +0{,}000003 + 0{,}000009\,i \quad - 0{,}0000084 \quad -0{,}001984 = -0{,}000523 + 0{,}000009\,i.$$

$$C^+ = \int F_3^+ r R_{10} r dr + \int F_1^+ r R_{30}\, r dr + \int F_2^+ r R_{40}\, r dr + \int F_4^+ r R_{21} r dr$$
$$= 0{,}001660 \quad - 0{,}0000076 \quad -0{,}002383 = -0{,}000730\ .$$

$$B = \int R_{10}\, r\, R_{21}\, r^2 dr = 0{,}0401$$

$$|C^-|^2 = 0{,}000000274;\quad |C^+|^2 = 0{,}000000533;\quad |B|^2 = 0{,}001611.$$

Intensitätsverhältnis W_2 =

$$\frac{(21\tfrac{3}{2})(40\tfrac{1}{2}) \to (10\tfrac{1}{2})(30\tfrac{1}{2})}{(21\tfrac{3}{2})(40\tfrac{1}{2}) \to (10\tfrac{1}{2})(40\tfrac{1}{2})} = \frac{(21\tfrac{1}{2})(40\tfrac{1}{2}) \to (10\tfrac{1}{2})(30\tfrac{1}{2})}{(21\tfrac{1}{2})(40\tfrac{1}{2}) \to (10\tfrac{1}{2})(40\tfrac{1}{2})} = \frac{3|C^-|^2+|C^+|^2}{4|B|^2} = 0{,}000210 = \underline{\underline{1:4760}}$$

Kupfer, 2p,3d ⟶ 1s,3s .

$$C^- = \int F_{30}^- r R_{10} r dr - \int F_1^- r R_{30}\, r dr + \frac{1}{\sqrt{3}} \int F_2^- r R_{32} r dr - \frac{1}{\sqrt{5}} \int F_{32}^- r R_{21} r dr$$
$$= -0{,}000274 \quad + 0{,}0000265 \quad +0{,}00000054 = -0{,}000247.$$

$$C^+ = \int F_{30}^+ r R_{10} r dr + \int F_1^+ r R_{30}\, r dr + \frac{1}{\sqrt{3}} \int F_2^+ r R_{32} r dr + \frac{1}{\sqrt{5}} \int F_{32}^+ r R_{21} r dr$$
$$= 0{,}000029 \quad - 0{,}000017 \quad - 0{,}00000084 = 0{,}000011\ .$$

$$B = \int R_{10}\, r\, R_{21}\, r^2 dr = 0{,}0401.$$

$$|C^-|^2 = 0{,}000000061;\quad |C^+|^2 = 0{,}0000000001;\quad |B|^2 = 0{,}001611;$$

Intensitätsverhältnis W_2 =

$$\frac{(21\tfrac{3}{2})\binom{32\frac{5}{2}}{32\frac{3}{2}} \to (10\tfrac{1}{2})(30\tfrac{1}{2})}{(21\tfrac{3}{2})\binom{32\frac{5}{2}}{32\frac{3}{2}} \to (10\tfrac{1}{2})\binom{32\frac{5}{2}}{32\frac{3}{2}}} = \frac{(21\tfrac{1}{2})\binom{32\frac{5}{2}}{32\frac{3}{2}} \to (10\tfrac{1}{2})(30\tfrac{1}{2})}{(21\tfrac{1}{2})\binom{32\frac{5}{2}}{32\frac{3}{2}} \to (10\tfrac{1}{2})\binom{32\frac{5}{2}}{32\frac{3}{2}}} = \frac{|3C^-|^2+|C^+|^2}{2|B|^2} = 0{,}0000568$$

$$= \underline{\underline{1:17600}}$$

In dem letzten Falle können wir fordern, dass, infolge der Existenz von zehn 3d-Elektronen bei Kupfer, das hier erhaltene Intensitätsverhältnis mit dem Faktor 10 zu multiplizieren ist. Wir erhalten dann für dasselbe 1 : 1760. Vorläufige Rechnungen für den Übergang $2p,4p \longrightarrow 1s,3p$ (bei Natrium) ergeben Verhältnisse von gleicher Grössenordnung wie für den Übergang $2p,4s \longrightarrow 1s,3s$. Auch ohne die geringere Wahrscheinlichkeit mehrfacher Anregung verglichen mit einfacher Ionisierung der K-Schale zu berücksichtigen, ergeben sich also für die betrachteten Übergänge zu geringe Übergangswahrscheinlichkeiten um die beobachteten Satelliten $K\alpha_{3,4}$ zu erklären: Für Kupfer ist das beobachtete Intensitätsverhältnis [8] von Satellit und Hauptlinie 1:440, das hier berechnete Verhältnis allein bei der Ausstrahlung nur 1:4760 bzw. 1:1760. Für Natrium sind keine Intensitätsmessungen bekannt; es treten jedoch die Satelliten hier viel stärker hervor wie bei Kupfer, so dass das berechnete Übergangswahrscheinlichkeitsverhältnis 1:172 für die spontanen Übergänge $2p,4s \longrightarrow 1s,3s$ und $2p \longrightarrow 1s$ beträchtlich kleiner wie das Intensitätsverhältnis von $K\alpha_{3,4}$ und $K\alpha_{1,2}$ sein muss. Nehmen wir an, dass das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten der erforderlichen Doppel- und Einfachanregungen oder -ionisierungen von derselben Grössenordnung ist wie dasjenige für die betrachteten Doppel- und Einfachsprünge, so finden wir also, dass die beobachteten Satelliten $K\alpha_{3,4}$ tausendfach stärker sind, als nach der Doppelsprungshypothese zu erwarten wäre. Auf die Gleichheit der relativen Wahrscheinlichkeiten von Doppelsprüngen, die den Hauptlinien $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ zuzuordnen sind, ist bereits hingewiesen worden.

V. Zusammenfassung.

An Hand des bekannten Materials über Röntgenstrahlsatelliten werden die verschiedenen Deutungsversuche für dieselben diskutiert.

Mit Hilfe der Laporte'schen Auswahlregel werden Termdifferenzen in optischen Funkenspektren den Abständen von Satellit und Hauptlinie $K\alpha_{3,4} - K\alpha_{1,2}$ bei den leichteren Elementen zugeordnet. Die Plausibilität von Zuordnungen der Übergänge $2p,4s \longrightarrow 1s,3s$ bzw. $2p,3p \longrightarrow 1s,3p$ zu $K\alpha_{3,4}$ wird ferner durch Vergleich mit Energiedifferenzen gestützt, die nach der Slater'schen Regel berechnet wurden.

Indem die betrachteten Atome zu zwei-Elektronensystemen schematisiert werden, wird mit Hilfe der Störungstheorie eine Formel für die Wahrscheinlichkeitsamplitude (das Koordinatenmatrixelement) von Doppelsprüngen aufgestellt. Als Störungen kommen Spin-Bahnwechselwirkung und Relativitätskorrektion einerseits und elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen andererseits in Betracht. Es wird gezeigt, dass von diesen nur die elektrostatische Wechselwirkung Doppelsprünge verursachen kann, während die Spin-Bahnwechselwirkung nur für die Aufstellung der Eigenfunktionen nullter Ordnung bei (j,j)-Kopplung wesentlich ist. Die Laporte'sche Auswahlregel ergibt sich aus den Formeln für das Matrixelement. Die Auswertung des Wahrscheinlichkeitsverhältnisses für Doppel- und Einfachsprünge geschieht für die Übergänge $2p,4s \longrightarrow 1s,3s$ bei Natrium und $2p,4s \longrightarrow 1s,3s$ und $2p,3d \longrightarrow 1s,3s$ bei Kupfer. Die hierbei verwandten Eigenfunktionen werden nach Hartrees Methoden numerisch berechnet. Für das atomare Feld

werden Formeln von Slater verwendet. Es ergibt sich, dass die Kopplung der äusseren und inneren Elektronen zu gering ist, um die Intensität der beobachteten Satelliten $K\alpha_{3,4}$ durch Doppelsprünge zu erklären. Da ferner das Übergangswahrscheinlichkeitsverhältnis für die Doppelsprünge, die Satelliten der Hauptlinien $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ entsprechen würden, stets das gleiche ist, ist die beobachtete Bevorzugung von $K\alpha_2$ nach der Doppelsprungshypothese nicht zu erwarten. Die gegenwärtigen Rechnungen zeigen also, dass sich die Satelliten $K\alpha_{3,4}$ nicht in befriedigender Weise durch Doppelsprünge deuten lassen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit zwischen Januar 1931 und Mai 1932 im Institut für Theoretische Physik der Ludwig-Maximilians-Universität in München ausgeführt. Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. A. Sommerfeld spreche ich hiermit für seine dauernde Anspornung und Unterstützung meinen tiefsten Dank aus. Ferner bin ich den Herren Privatdozenten Dr. K. Bechert und Dr. H. Bethe für oftmalige wertvolle Beratung zu grossem Danke verpflichtet.

* * *

LITERATURVERZEICHNIS.

1) M.Siegbahn und W.Stenström, Phys.Zs. 17,318,1916.
2) F.K.Richtmyer, Jour. Franklin Inst. 208,325,1929.
3) F.R.Hirsh,jr., Phys. Rev. 38,914,1931.
4) M.Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Springer 1931.
5) E.Bäcklin, Z.f.Phys. 38,215,1926.
6) E.Bäcklin, Z.f.Phys. 27,30,1924.
7) M.J.Druyvesteyn, Dissertation, Groningen, 1928.
8) J.W.M.DuMond und A.Hoyt, Phys. Rev. 36,799,1930.
9) F.K.Richtmyer und L.S.Taylor, Phys.Rev. 36,1044,1930.
10) J.H.van der Tuuk, Z.f.Phys. 41,326,1927.
11) D.Coster und M.J.Druyvesteyn, Z.f.Phys. 40,765,1927.
12) G.Wentzel, Ann.d.Physik, 66,437,1921
13) D.Coster, Phil.Mag. 44,569,1922.
14) S.Rosseland, Phil.Mag. 45,65,1923.
15) G.Wentzel, Ann. d.Physik, 73,647,1923.
16) G.Wentzel, Z.f.Phys. 31,445,1925.
17) M.J.Druyvesteyn, Z.f.Phys. 43,707,1927
18) B.B.Ray, Phil.Mag. 8,772,1929.
19) R.M.Langer, Phys.Rev. 37,457,1931.
20) M.Sawada, Memoirs Coll.of Science, Kyoto, A 15,43,1932.
21) F.K.Richtmyer, Phil.Mag. 6,64,1928.
22) H.N.Russel und F.A.Saunders, Astroph.Jour. 61,38,1925.
23) J.W.M. DuMond, Phys.Rev. 36,1015,1930.
24) F.K.Richtmyer und R.D.Richtmyer, Phys.Rev. 34,574,1929.
25) A.Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 5.Aufl,S.480-81,Vieweg,
26) W.Grotrian, Spektren von Atomen und Ionen, Springer 1928. 1931.
27) J.C.Slater, Phys.Rev. 36,59,1930.
28) S.Goudsmit und L.Gropper, Phys.Rev. 38,225,1931.
29) D.R.Hartree, Proc.Cambridge Phil.Soc. 24,89,1928.
30) A.Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband,S.279,Vieweg 1929.
31) M.Born und P.Jordan, Elementare Quantenmechanik, Springer 1930.
32) W.Heisenberg, Z.f.Phys. 39,499,1926.
33) J.A.Gaunt, Roy.Soc.London Phil.Trans. 228,192,1929.
34) D.R.Hartree, Proc.Cambridge Phil.Soc. 24,130,1928.
35) G.Wentzel, Z.f.Phys. 43,524,1927.

* *
*

LEBENSLAUF.

Am 14. Juni 1907 wurde ich, Edward Granville R a m b e r g, als Sohn des Schriftstellers Walter Ramberg und seiner Frau Lucy Ramberg, geb. Dodd, in Florenz (Italien) geboren. Ich bin Staatsangehöriger der Vereinigten Staaten von Nordamerika. Die ersten vier Jahre meiner Mittelschulbildung genoss ich am Theresien-Gymnasium in München. Sie wurde fortgesetzt an der Lincoln High School in Portland, Oregon, von der ich Juni 1922 absolvierte. Für zwei weitere Jahre besuchte ich Reed College, ebenfalls in Portland, Oregon, sodann Cornell University, Ithaca, N.Y., von der ich im Juni 1928, nach zweijähriger Unterbrechung des Studiums durch praktische Tätigkeit bei einer optischen Firma, den Diplom eines Bachelor of Arts erhielt. In den folgenden zwei Jahren studierte ich Physik und Mathematik in der Graduate School der Cornell University, darauf Physik, Mathematik und Astronomie an der Universität München. Hierbei besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Professoren und Dozenten Bechert, Caratheodory, Gibbs, Hurwitz, Kennard, Kirchner, Lettenmeyer, Merritt, Perron, Richtmyer, Roos, Sommerfeld, Wilkens.

* * *